

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert SEBAOUN

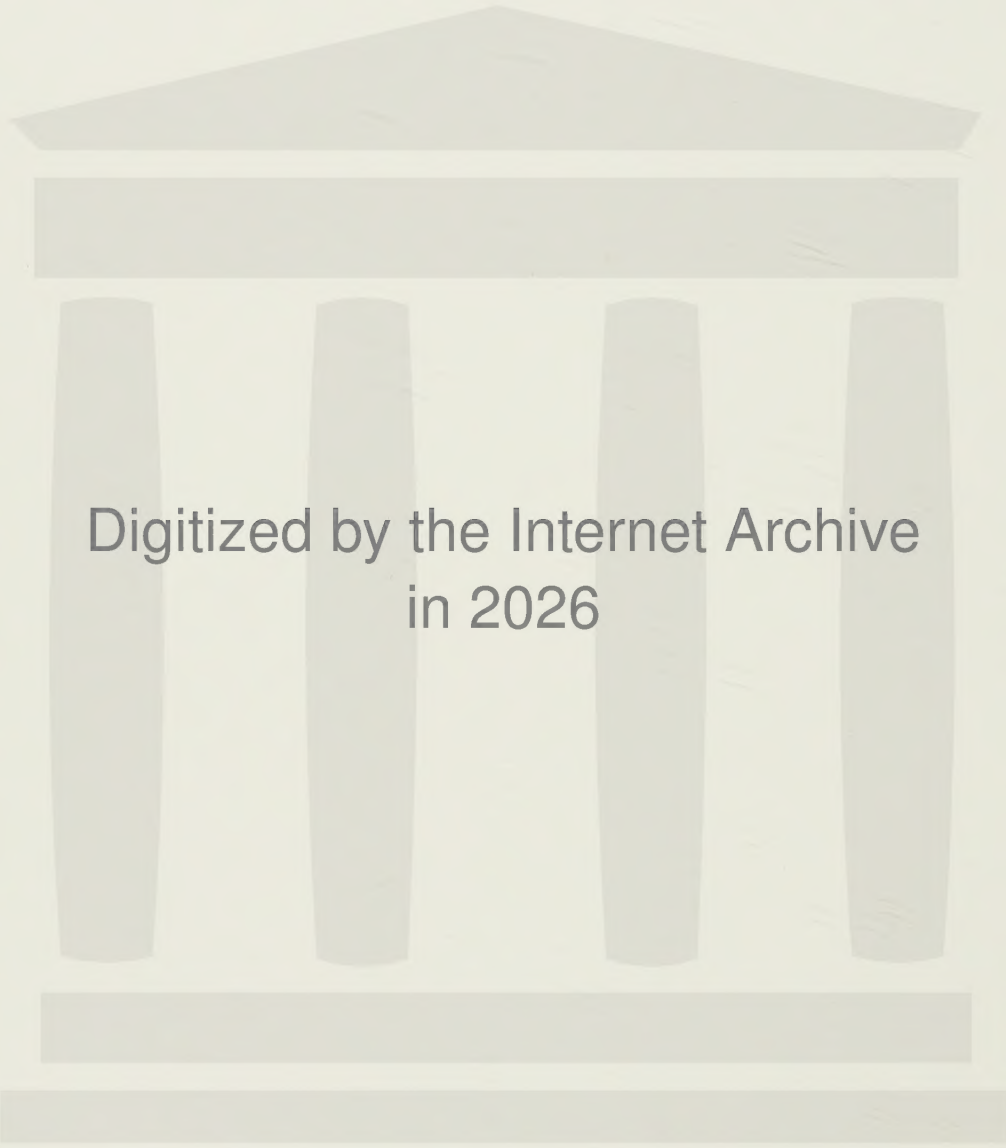
Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences de LYON

**Contribution à l'étude des phénomènes de démixtion
à l'état solide
dans les systèmes Hydroxydes - Halogénures alcalins**

Soutenue le 19 Janvier 1971, devant la Commission d'Examen

Jury :

MM. J. CUEILLERON	Président
A.-P. ROLLET	} Examineurs
P. HAGENMULLER	
R. COHEN-ADAD	
R. RIVIÈRE	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552607_0016

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Albert SEBAOUN

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences de LYON

**Contribution à l'étude des phénomènes de démixtion
à l'état solide
dans les systèmes Hydroxydes - Halogénures alcalins**

Soutenue le 19 Janvier 1971, devant la Commission d'Examen

Jury :

MM. J. CUEILLERON Président

A.-P. ROLLET

P. HAGENMULLER

R. COHEN-ADAD

R. RIVIÈRE

} Examineurs

Doyens Honoraires

MM. MOUSSA, GAUTHIER Henri, BRACONNIER.

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, AUMERAS, CIEVPIER, GRANDMONTAGNE, LAFORGUE.

Doyen

M. J. BOLDIN.

Assesseur

M. H. DUFAY.

Professeurs

MM. M. PRETTE, Chimie industrielle
 C. COURT, Chimie-Physique
 R. KIRNER, Botanique
 G. MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée
 R. PARIS, Chimie minérale
 J. JANIN, Physique générale
 J. FLANDRIN, Géologie appliquée
 R. BERNARD, Physique industrielle
 V. NICON, Zoologie expérimentale
 H. GAUTHIER, Géologie
 J. WAUTIER, Zoologie
 J. CHOPIN, Chimie biologique
 J. BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral
 J. CUILLETON, Chimie
 C. EYRAUD, Chimie appliquée
 A. SARAZIN, Physique nucléaire
 J. BOLDIN, Microbiologie et Mycologie
 G. PERES, Physiologie
 G. MESNARD, Electronique
 A. BOUTILLIER, Minéralogie
 J. LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique
 J. DREUX, Chimie organique
 S. TEICHNER, Chimie industrielle
 M. PAVANS DE CECCATTI, Zoologie
 J.C. MERLIN, Chimie analytique

MM. M. DUFAY, Physique de l'atmosphère
 G. PHILBERT, Physique
 R. COMEN-ADAM, Chimie
 L. DAVID, Géologie
 J. CHANEL, Psychophysiologie
 G. MAURY, Méthodes mathématiques de la Physique
 J. DEPRAT, Physique nucléaire
 J. GAUTHIER, Chimie
 F. GAUME, Physique
 R. UZAN, Physique
 J.M. LEGAY, Biologie animale
 J. GERMAIN, Chimie
 M. CHENEVOY, Pétrographie
 J. BIGAY, Astronomie
 Mme M. ERICSON, Physique
 G. DESCOTES, Chimie organique
 M. LAMBERT, Physique nucléaire
 P. ELOUARD, Géologie
 R. CHERY, Physique
 Mlle D. GAUTHIERON, Chimie biologique
 P. MICHEL, Minéralogie
 P. GEVIN, Géologie
 J. D'INCAN, Physique C.S.U.
 Y. LEMOIGNE, Botanique

Professeurs Associés

M. E. COROMINAS, Mathématiques

M. I. BERNES, Physique nucléaire

Professeurs sans Chaire

MM. R. FERON, Mathématiques
 R. GINET, Zoologie
 G. ASCH, Physique
 Mlle M. MAITROT, Physique
 P. LEFEBVRE, Mathématiques
 R. PERNET, Mathématiques
 R. BERGEON, Physique
 A. ERBEIA, Physique
 L. HARTEL, Mécanique
 G. MICHEL, Biochimie
 P. PICARD, Mathématiques
 P. LEBRETON, Biologie végétale

MM. J. TOUSSET, Chimie
 E. COMBET, Mathématiques
 J. DAVID, Biologie animale (Entomologie)
 R. SCHMITT, Physique
 P. BETHOUX, Mathématiques
 M. GUSAKOW, Physique
 A. ROT, Mathématiques
 A. LAURENT, Chimie organique
 G. DEMARCO, Géologie
 J. DELMAU, Physique
 Mlle G. THOMAS, Chimie minérale
 Mlle D. LAMOURE, Biologie végétale

Maîtres de Conférences

MM. H. BUCHWALTER, Mathématiques
 J. BOUZON, Mathématiques C.S.U.
 J. COSNIER, Psychophysiologie
 M. PORTHUALT, Chimie C.S.U.
 G. VALLET, Chimie macromoléculaire
 R. ENAY, Géologie
 P. BERTHET, Biologie végétale
 J.L. BRUN, Biologie animale
 E. EL BAZ, Physique - Electricité
 R. FONTANGES, Physiologie
 J. HUET, Chimie
 P. REMOND, Mathématiques C.S.U.
 P. JANIN, Mathématiques
 C. RUILLA, Physique
 C. DUPUY, Physique
 M. CHASTRETTE, Chimie
 J. PARIS, Chimie
 J. DAILLIE, Biologie animale
 Mlle M.J. MORBE, Physiologie
 A. HOLLEY, Psychophysiologie
 J.P. BURQ, Physique
 A. ROUX, Biologie animale

MM. J. GORE, Chimie organique
 P. DAZORD, Mathématiques
 Mme P. TERRA, Biologie végétale
 M. HACQUE, Mathématiques
 G. BESSIS, Physique
 J.N. MASSOT, Physique C.S.U.
 A. BOUVIER, Physique
 H. NEYRAND, Mathématiques
 G. PONTAINE, Physique
 E. PATTEE, Biologie animale
 A. TRANQUARD, Chimie
 A. SALMONA, Physique
 Mlle A. GOUNOT, Biologie végétale
 R. ONZILLOU, Mathématiques C.S.U.
 F. ROBERT, Mathématiques
 R. PUIPIER, Mathématiques C.S.U.
 R. HAYART, Mathématiques C.S.U.
 J. SERUGHETTI, Minéralogie
 O. ROUGIER, Physiologie
 M. GIROD, Géologie
 G. MANACHERE, Biologie végétale

Conseiller Administratif

M. J. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. A. ROUX

Personnels exerçant leurs fonctions aux I.U.T. de LYON et de SAINT-ETIENNEI.U.T. de LYON, Directeur : M. L. FEUVRAIS

Professeur

M. L. FEUVRAIS, Physique

Professeurs Associés

M. G. BERNET, Electrotechnique

M. P. BONNEVILLE, Génie civil

Professeur sans chaire

M. B. POUYET, Photochimie

Maîtres de Conférences

MM. A. VILLE, Biochimie

MM. C. BACQUES, Physiologie

M. GAILLARD, Electronique-Automatisme

R. LONGERAY, Chimie

P. BOUCHE, Informatique

J. KOULOUMDJIAN, Automatisme

P. TEULADE, Biologie appliquée (Agronomie)

Maîtres de Conférences Associés

M. Y. MICHEL, Gestion des Entreprises

M. B. MUGNIERY, Electrotechnique

I.U.T. de SAINT-ETIENNE, Directeur : M. J.C. MERLIN

Maîtres de Conférences

M. M. DAILLER, Physique

M. A.L. COTTON, Génie électrique

Personnels exerçant leurs fonctions à l'I.N.S.A. de LYON

Directeur : M. le Professeur J. ROBIN (par intérim)

Professeur Honoraire

M. F. SALLES

Professeurs

MM. R. GELIN, Chimie organique

MM. M. ROLIN, Thermodynamique chimique

R. ARNAL, Informatique

M. GODET, Mécanique

M. PEYRON, Chimie-Physique

R. GOHTE, Physique des Solides

L. EYRAUD, Génie électrique

J. ROBIN, Chimie industrielle et analytique

P. LAVIOLETTE, Biologie animale

C. GUILLAUD, Physique des Solides

H. PACHECO, Biochimie

J. ROUSQUET, Chimie minérale

E. PERNOUX, Physique des Solides

Professeurs sans Chaire

MM. J. LAFON, Mathématiques - Mécanique

M. F. STOEBER, Microbiologie

R. RIVIERE, Physique - Cristallographie

Maîtres de Conférences

MM. M. CHEVRETON, Mécanique

MM. P. PINARD, Génie physique

L. CRONENBERGER, Biochimie

M. RICHARD, Génie électrique

C. DUC-MAUGE, Chimie

Y. MARTINEZ, Informatique

P. GOBIN, Physique des matériaux

R. REYNAUD, Génie électrique

J. GOLE, Chimie macromoléculaire

J. BAHUAUD, Mécanique

C. GUITTARD, Physique

J.C. CUBAUD, Génie civil

J. JOUBERT, Mécanique des fluides

L. SICARD, Mécanique

M. LALANNE, Mécanique

J. FAVREL, Informatique

B. LESPINASSE, Génie chimique

E. BRARD, Physiologie appliquée

G. MONNIER, Chimie des métaux

M. THEOLIER, Mécanique

J.L. PETIT, Informatique

J. VERON, Cinétique chimique

Personnels exerçant leurs fonctions à l'Ecole Centrale de LYON

Directeur : M. P. COMPARAT

Professeur titulaire à titre personnel

M. J. MATHIEU, Mécanique des fluides

Professeur Associé

M. P. SZULKIN, Electronique

Maîtres de Conférences

Mlle G. COMTE-BELLOT, Mécanique des fluides expérimentale

M. J.C. SABONNADIÈRE, Electricité

M. P. GUIRALDENQ, Métallurgie-Physique

Maîtres de Conférences Associés

MM. A. MOIROUD, Mécanique appliquée

M. J.M. GEORGES, Métallurgie

H. HORGEN, Mécanique

"Faites ce que vous aimez
mais aimez ce que vous faites..."

H. JEANSON

A la mémoire de mon Père

Aux miens

et à mes amis

A mon Maître

Monsieur R. COHEN-ADAD

Professeur à la Faculté des Sciences
de Lyon

En hommage de profond respect
et de vive gratitude

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie minérale II (Associé au CNRS n° 116) de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur COHEN-ADAD.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à ce Maître dévoué pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches et pour le soin qu'il a pris à ma formation scientifique et humaine.

Monsieur le Professeur J. CUEILLERON n'a fait l'honneur d'accepter de présider le Jury de cette thèse. Qu'il trouve, ici, l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur A.P. ROLLET, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, trouve ici l'expression de mes très vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en participant au Jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, m'a accueilli dans son laboratoire au cours d'un stage ; il a bien voulu examiner ce travail, je le prie d'accepter l'assurance de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur R. RIVIERE auprès de qui j'ai toujours trouvé conseils et encouragements et qui a bien voulu accepter de faire partie de mon Jury.

Que Monsieur le Professeur A. TRANQUARD soit remercié pour les précieux conseils qu'il m'a toujours donnés.

Monsieur le Professeur ELBAZ et Monsieur PAGNOTTE du Centre de Physique nucléaire de Lyon m'ont apporté une aide aussi efficace que désintéressée. Je leur exprime toute ma gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes camarades de laboratoire, en particulier à Mademoiselle M.Th. SAUGIER et à Monsieur J. SAID, Maître-Assistants, pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée.

Enfin, que le Service Technique trouve ici l'expression de mon amicale sympathie.

S O M M A I R E

INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u>	
Etude bibliographique des systèmes hydroxydes- halogénures alcalins.....	3
A - Lorsque le cation commun est Li^+	11
B - L'ion commun est Na^+	11
C - L'ion commun est K^+	17
D - RbOH-RbX et CsOH-CsX	20
<u>CHAPITRE II</u>	
Les produits utilisés.....	22
I - Les halogénures.....	22
II - Les hydroxydes.....	22
. de lithium	
. de sodium	
. de potassium, de rubidium, de césium	
. pureté dans les mélanges	
<u>CHAPITRE III</u>	
Méthodes expérimentales.....	31
I - L'analyse thermique.....	31
. dispositifs expérimentaux	
. conduite d'une mesure	

II - Diffraction de Rayons X.....	34
-----------------------------------	----

- . Généralités
- . Recherche d'une méthode expérimentale
- . Dispositifs expérimentaux
 - a - pour l'étude du système NaCl-KCl
 - b - pour l'étude des systèmes hydroxyde-halogénure alcalin

CHAPITRE IV

Obtention de l'équilibre entre phases à l'état solide.....	56
--	----

I - Recherche d'un mode opératoire.....	56
---	----

- . étude à l'échauffement
- . étude à température descendante
- . constatations expérimentales
- . interprétation des phénomènes

II - Traitement thermique.....	64
--------------------------------	----

- . première technique
- . deuxième technique

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux.....	72
------------------------------	----

I - Le système NaCl-KCl.....	72
------------------------------	----

II - Systèmes MOH-MX.....	70
---------------------------	----

(Systèmes relatifs aux sels de potassium, rubidium et césium)

- les corps purs.....	80
- les systèmes binaires MOH-MX.....	85
1) le système KOH-KF.....	86
2) le système RbOH-RbF.....	90
3) le système CsOH-CsF.....	94

4) le système KOH-KCl.....	98
5) le système RbOH-RbCl.....	102
6) le système CsOH-CsCl.....	106

CHAPITRE VI

I - Conditions thermodynamiques de l'équilibre entre phases dans le cas des solutions solides ioniques.....	110
II - Relation entre les coefficients d'activité dans chaque phase.....	111
III - Méthode de détermination des coefficients d'activité moyens à partir de la courbe de démixtion.....	112
- Choix d'un état de référence pour les potentiels chimiques	
- Hypothèses de calcul	
- Relations entre les coefficients des développements en série.	
IV - Etude du système KOH-KF.....	116
- Choix du nombre de termes dans le développement de MARGULES.....	116
- Contrôle des hypothèses de calcul.....	124
- Coefficients d'activité du système.....	126
- Courbe de démixtion.....	134
- Chaleurs molaires partielles de dissolution des constituants.....	134
- Interprétation des résultats.....	137
CONCLUSIONS.....	141
BIBLIOGRAPHIE	
APPENDICES	

I N T R O D U C T I O N

Ce mémoire s'insère dans un travail plus général sur les propriétés des sels alcalins. C'est ainsi que les diagrammes d'équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide des systèmes binaires $\text{MOH-H}_2\text{O}$, $\text{MOH-M}_2\text{CO}_3$, MF-HF (où M^+ est un cation alcalin) ont été établis soit de façon complète, soit de façon partielle ainsi que quelques uns des systèmes ternaires $\text{MOH-MX-H}_2\text{O}$, $\text{MOH-M}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (1)(2)(3)(4)(5),

Plus récemment, RUBY a abordé l'étude des binaires MOH-MX (6)(7)(8)(9)(10) où X^- est un ion halogène F^- ou Cl^- . Il a pu montrer que, dans la plupart des systèmes examinés, à l'exception de ceux faisant intervenir l'ion Li^+ , on observe des zones étendues de cristaux mixtes avec domaine de démixtion comportant souvent un point critique maximum.

Les liquidus, les solidus, les paliers d'invariance ont été déterminés mais l'étude en phase solide, particulièrement difficile, n'a pas pu être précisée dans le travail de RUBY conduit essentiellement par analyse thermique et mesures de solubilité ; en effet :

- les équilibres solide $\rightleftharpoons$ solide sont difficiles à obtenir,
- les phénomènes thermiques sont faibles et étalés en température,
- les méthodes classiques d'étude des solutions solides, par "trempe" ne sont pas applicables en raison de l'existence d'un palier eutectoïde à température voisine de 200 ou 300°C,

au-dessous duquel il n'est pas possible de conserver les phases stables à haute température.

J'ai donc repris, dans le présent mémoire, l'étude des domaines de démixtion en phase solide dans les systèmes MOH-MX établis par RUBY.

La première partie (chapitres 1 et 2) de ce travail est consacrée à une analyse bibliographique des systèmes binaires hydroxyde-halogénure alcalin.

Viennent ensuite la recherche et la mise au point d'une méthode d'étude d'une zone de démixtion à maximum critique. Ceci constitue la seconde partie de ce mémoire, dans laquelle sont également décrites les techniques expérimentales (chapitre 3).

Le chapitre 4 concerne l'obtention des phases en équilibre et la description des traitements thermiques mis en oeuvre.

Dans le chapitre 5 sont donnés les résultats expérimentaux obtenus :

- renseignements cristallographiques concernant RbF , RbOH_α et CsOH_α (ces deux derniers établis à $300 \pm 2^\circ\text{C}$),
- zone de démixtion dans les diagrammes de phases des systèmes MOH-MX.

Le dernier chapitre est relatif à l'exploitation thermodynamique des résultats. Les potentiels chimiques et les activités moyennes des constituants sont calculés, pour le système KOH-KF, en supposant que les solutions solides entre KF et KOH_α sont régulières et en utilisant le développement de MARGULES pour l'expression des coefficients d'activité. Les enthalpies molaires partielles et globales de mélange s'en déduisent.

C H A P I T R E I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES SYSTEMES
HYDROXYDES-HALOGENURES ALCALINS

Les systèmes hydroxyde-halogénure alcalin concernant les sels de lithium, de sodium et de potassium ont fait l'objet d'une étude systématique de SCARPA, en 1915. Certains systèmes ont été repris par UNZHAKOV et ses collaborateurs, par ANTROPOFF et SOMMER ou par VILUTIS et RESHETNIKOV.

Les systèmes relatifs à Rb^+ et Cs^+ n'ont fait l'objet d'aucune étude antérieure à celle de RUBY.

Les références bibliographiques relatives aux différents travaux sur les systèmes hydroxyde-halogénure alcalin sont présentés dans le tableau I.

TABLEAU I

Systèmes MOH-MX

(Références bibliographiques)

$\begin{matrix} X^- \\ M^+ \end{matrix}$	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	SCARPA (11)	SCARPA (11) UNZHAKOV (14)	SCARPA (11) UNZHAKOV et RESHETNIKOV (16)	SCARPA (11)
Na^+	SCARPA (12) RUBY (8)	SCARPA (12) ANTROPOFF et SOMMER (15) RUBY (6)	SCARPA (12) VILUTIS et RESHETNIKOV (17)	SCARPA (12)
K^+	SCARPA (13) RUBY (8)	SCARPA (13) UNZHAKOV (14) RUBY, SEBAOUN VOUILLON (9)	SCARPA (13)	SCARPA (13)
Rb^+	RUBY (10)	RUBY (10)		
Cs^+	RUBY (7)	RUBY (10)		

Les propriétés des constituants purs intervenant dans ces systèmes sont condensées dans les Tableaux II, III, IV et V.

Le tableau II présente les rayons ioniques des anions et des cations classés par ordre de dimension décroissante (43).

TABLEAU II
Rayons ioniques

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
0,60 Å	0,95 Å	1,33 Å	1,48 Å	1,69 Å
F ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
1,36 Å	1,55 Å*	1,81 Å	1,95 Å	2,16 Å

* Valeur déterminée à partir de la maille c.f.c. des hydroxydes α en supposant l'ion OH⁻ sphérique.

Dans le tableau III figurent les énergies réticulaires (44)(45). Celles des hydroxydes alcalins (phase α c.f.c.) ne figuraient pas dans la bibliographie. Nous les avons calculées à l'aide de la formule :

$$\Delta U = - \frac{N_A Z^2 e^2}{r_c} \left(\frac{n-1}{n} \right) \quad (46)$$

dans laquelle :

N_A est le nombre d'Avogadro,

A la constante de MADELUNG (1,7476 pour un cristal de type NaCl ; 1,7627 pour un cristal du type CsCl),

Z la charge de l'ion,

e celle de l'électron, soit : $4,8029 \cdot 10^{-10}$ u.e.s., C.G.S.

r_c (R anion + R cation) Å

n est fonction de la configuration électronique des ions, soit :

configuration électronique	n
He	5
Ne	7
Ar	9
Kr	11
Xe	12
Rn	14

(quand les ions ne sont pas isoélectroniques, on considère la moyenne des valeurs de n .)

L'énergie réticulaire ainsi obtenue s'exprime alors en erg/mole. Nous n'avons pu calculer, à l'aide de cette formule, l'énergie réticulaire de LiOH tétragonal de type PbO dont nous n'avons pas la constante de MADELUNG.

Le tableau IV présente les températures et les enthalpies de fusion des hydroxydes et des sels. Nous nous sommes limités aux données les plus récentes. Une analyse bibliographique plus complète a été faite dans la thèse de RUBY dont nous citons les résultats concernant les enthalpies de fusion des hydroxydes.

Le tableau V donne les températures et les enthalpies de transition lorsque plusieurs formes allotropiques se manifestent. Lorsqu'une étude radiocristallographique antérieure a été effectuée, les systèmes cristallins y sont aussi précisés. Nous n'avons trouvé aucune donnée relative aux formes α et β de RbOH et CsOH

TABLEAU III

Energies réticulaires

$\begin{array}{c} X^+ \\ M^+ \end{array}$	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+		-247Kcal/mole (45)	-193,5Kcal/mole (45)	-182,1Kcal/mole (45)	-170,7Kcal/mole (45)
Na^+	-199Kcal/mole	-217Kcal/mole (44)	-182Kcal/mole (44)	-173Kcal/mole (44)	-162Kcal/mole (44)
K^+	-176,5Kcal/mole	-192Kcal/mole (44)	-166Kcal/mole (44)	-159Kcal/mole (44)	-150Kcal/mole (44)
Rb^+	-170,4Kcal/mole 8	-183Kcal/mole (44)	-160Kcal/mole (44)	-154Kcal/mole (44)	-145Kcal/mole (44)
Cs^+	-160,4Kcal/mole	-172Kcal/mole (44)	-152Kcal/mole (44)	-145Kcal/mole (44)	-137Kcal/mole (44)

TABLEAU IV

Températures et enthalpies de fusion des hydroxydes et des sels

M^+ \ X^-	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	$\theta_F = 433^\circ C$ (18) $\Delta H_F = 5,1 Kcal/mole$ (10)	$\theta_F = 848^\circ C$ (19) $\Delta H_F = 7,2 Kcal/mole$ (25)	$\theta_F = 614^\circ C$ (28) (29) (30) $\Delta H_F = 3,6 Kcal/mole$ (34)	$\theta_F = 550^\circ C$ (11)	$\theta_F = 471^\circ C$ (38)
Na^+	$\theta_F = 321^\circ C$ (18) $\Delta H_F = 1,5 Kcal/mole$ (10)	$\theta_F = 995^\circ C$ (22) (23) $\Delta H_F = 7,8 Kcal/mole$ (26)	$\theta_F = 801^\circ C$ (31) (32) $\Delta H_F = 5,2 Kcal/mole$ (35)	$\theta_F = 776^\circ C$ (12) $\Delta H_F = 6,24 Kcal/mole$ (39)	$\theta_F = 650^\circ C$ (12) $\Delta H_F = 3,64 Kcal/mole$ (39)
K^+	$\theta_F = 405^\circ C$ (19) $\Delta H_F = 1,9 Kcal/mole$ (10)	$\theta_F = 856^\circ C$ (24) $\Delta H_F = 9,3 Kcal/mole$ (27)	$\theta_F = 776^\circ C$ (33) $\Delta H_F = 4,3 Kcal/mole$ (36)	$\theta_F = 730^\circ C$ (13) $\Delta H_F = 5,10 Kcal/mole$ (39)	$\theta_F = 554^\circ C$ (13) $\Delta H_F = 5,74 Kcal/mole$ (39)
Rb^+	$\theta_F = 380^\circ C$ (20) $\Delta H_F = 1,9 Kcal/mole$ (10)	$\theta_F = 797^\circ C$ (10)	$\theta_F = 726^\circ C$ (10) $\Delta H_F = 3,9 Kcal/mole$ (37)	$\theta_F = 683^\circ C$ (40)	$\theta_F = 642^\circ C$ (40)
Cs^+	$\theta_F = 346^\circ C$ (21) $\Delta H_F = 1,4 Kcal/mole$ (10)	$\theta_F = 711^\circ C$ (7)	$\theta_F = 650^\circ C$ (10) $\Delta H_F = 3,6 Kcal/mole$ (37)	$\theta_F = 627^\circ C$ (40)	$\theta_F = 621^\circ C$ (40)

TABLEAU V

Systèmes cristallins. Températures et enthalpies de transitions éventuelles

M^+ \ X^-	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	Tétragonal (41)	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)
Na^+	α c.f.c. $\theta_T=297^\circ C, \Delta H_T=1,71 \text{ Kcal/mole}$ (18) β orthor.	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)
K^+	α c.f.c. $\theta_T=244^\circ C, \Delta H_T=1,42 \text{ Kcal/mole}$ (27) β orthor.	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)	c.f.c. (41)
Rb^+	α $\theta_T=235^\circ C, \Delta H_T=1,31 \text{ Kcal/mole}$ (20) β	c.f.c. (42)	c.f.c. (42)	c.f.c. (42)	c.f.c. (42)
Cs^+	α $\theta_T=215^\circ C, \Delta H_T=1,46 \text{ Kcal/mole}$ (21) β	c.f.c. (41)	α c.f.c. (41) $\theta_T=539^\circ C$ (10) β c simple (41)	c simple (41)	c simple (41)

A partir de ces renseignements bibliographiques, on peut, dans une certaine mesure, prévoir l'existence de zones de cristaux mixtes dans les binaires en appliquant à ces systèmes salins les règles générales énoncées par HUME-ROTHERY (47) et relatives aux alliages métalliques.

On peut s'attendre à observer une zone de cristaux mixtes quand les deux constituants :

- . cristallisent dans le même système avec le même réseau,
- . ont une dimension de maille voisine,
- . ont des énergies réticulaires peu différentes.

C'est le cas des systèmes $\text{MOH}_\alpha\text{-MX}$ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ et $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-$).

Lorsque les phases cristallisent dans des systèmes ou selon des réseaux différents, on aura une miscibilité faible ou quasi nulle. C'est le cas de LiOH-LiX , $\text{MOH}_\beta\text{-MX}$, $\text{CsOH}_\beta\text{-CsCl}_\beta$.

Pour les systèmes binaires MOH-MBr et MOH-MI , la grande différence de rayons entre les ions OH^- et X^- rend peu probable l'existence d'une zone de miscibilité étendue.

Une autre remarque intéressante peut se déduire du simple examen des tableaux : les températures de fusion ou de transformation, les rayons ioniques varient d'un constituant à l'autre d'une même famille (Li excepté) de façon progressive. Ceci permet de penser que, dans leur ensemble, les équilibres binaires entre hydroxydes et halogénures alcalins présenteront entre eux une grande analogie et qu'on pourra y noter une évolution parallèle à celle des constituants purs.

Tout ceci se retrouve, en effet, dans les caractéristiques essentielles des systèmes MOH-MX .

A - Lorsque le cation commun est Li^+ :

On n'observe pas de zone de cristaux mixtes et certains systèmes présentent une ou plusieurs combinaisons.

1°) - LiOH-LiF :

Le diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide (figure 1) est composé de deux branches de liquidus se coupant à l'eutectique. La miscibilité entre solides est nulle.

2°) - LiOH-LiCl (11) :

Il présente (figure 2) une combinaison à fusion non congruente. Selon SCARPA (diagramme de TAMMANN), sa formule serait : 3 LiCl , 2 LiOH . UNZHAKOV propose, par contre, LiCl, LiOH .

3°) - LiOH-LiBr :

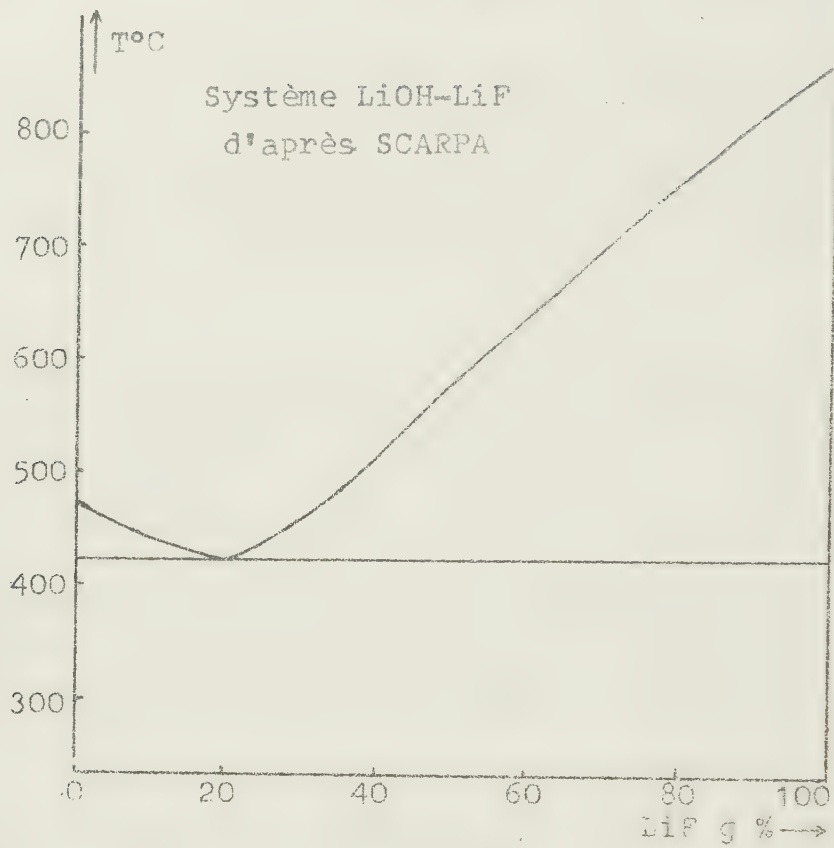
SCARPA a trouvé : LiBr , 3 LiOH , à fusion non congruente (figure 3). UNZHAKOV et RESHTNIKOV (16) proposent : LiBr , 2 LiOH .

4°) - LiOH-LiI :

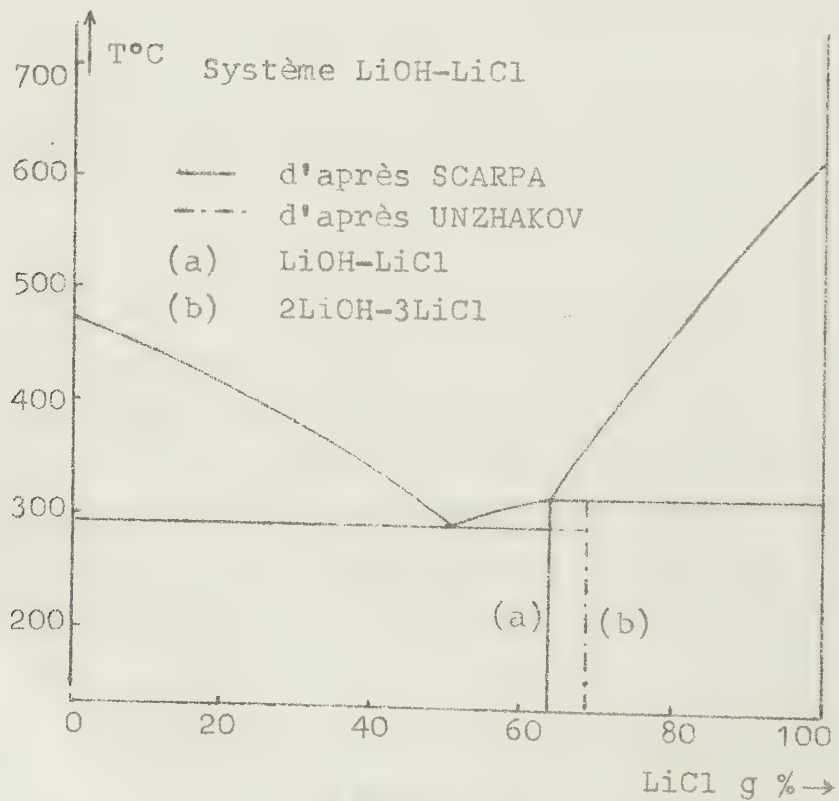
SCARPA met en évidence une combinaison : LiI , 4 LiOH à fusion non congruente (figure 4).

B - L'ion commun est Na^+ :

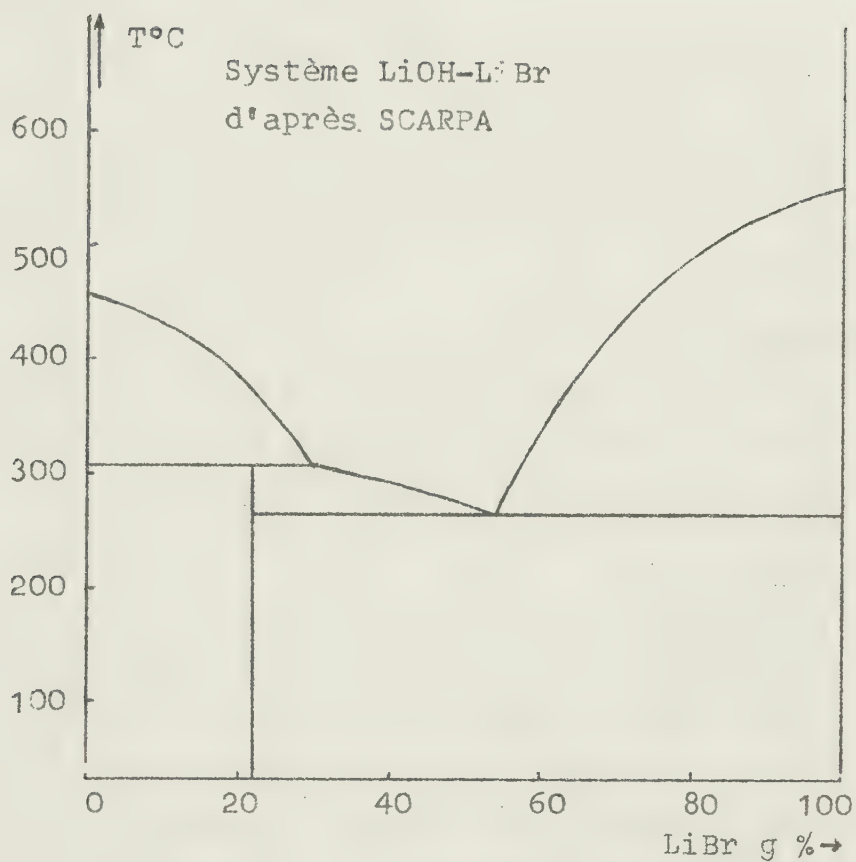
Dans le cas des systèmes NaOH-NaF et NaOH-NaCl , il existe des zones limitées de cristaux mixtes faisant intervenir les phases terminales NaX (phase γ) et NaOH_α (forme haute température c.f.c.). Le domaine de démixtion est tronqué, à sa partie supérieure, par le fuseau des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide avec apparition d'une péritectie ; à sa partie inférieure, par un palier eutectoïde.



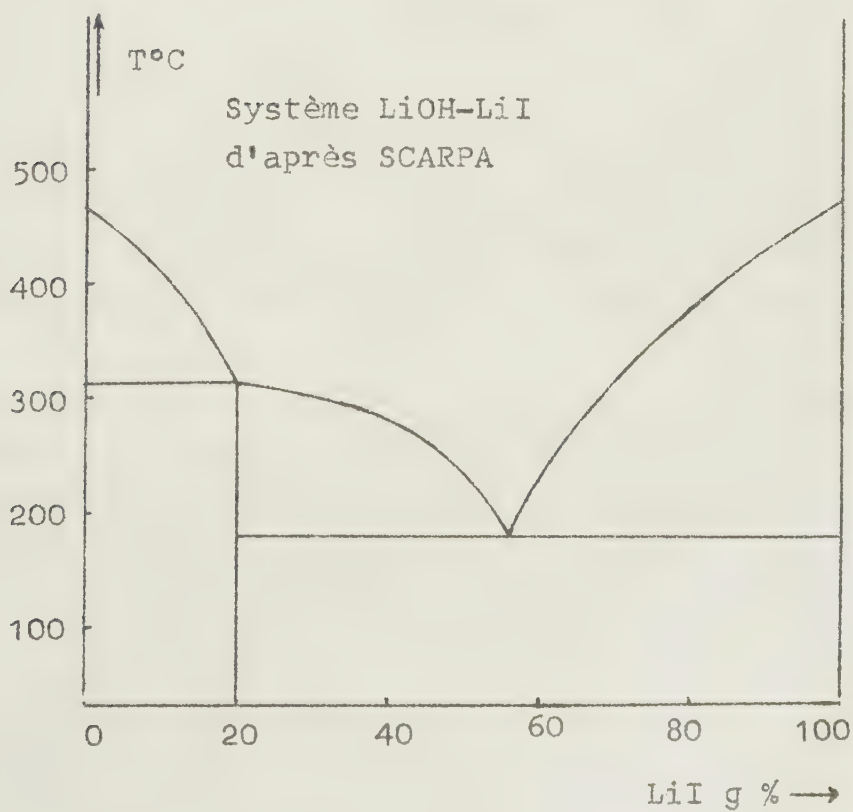
- Figure 1 -



- Figure 2 -



- Figure 3 -



- Figure 4 -

Les équilibres sont les suivants :

à la péritexie : $\text{liq.} + \gamma \rightleftharpoons \alpha$

à l'eutectoïde : $\alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$.

le symbole β représente la forme basse température orthorombique de la soude.

1°) - NaOH-NaF (8) :

La péritexie est à 370°C. Le point péritectique a pour coordonnées : 370°C, 47 % molaire en NaF et l'eutectoïde, 267°C, 32 % molaire en halogénure (figure 5).

2°) - NaOH-NaCl (6) :

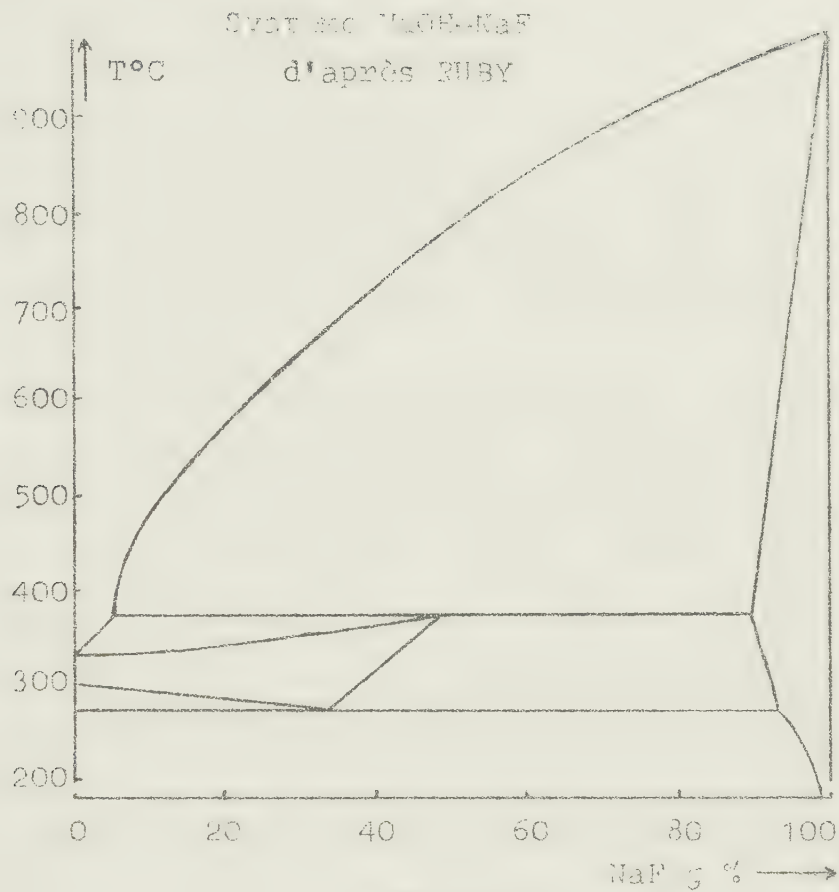
On observe, aux faibles concentrations en chlorure, une zone de cristaux mixtes entre NaOH_α et NaCl. Les courbes de liquidus et de solidus présentent un minimum à 314°C et la péritexie se manifeste à 355°C. La seconde zone de cristaux mixtes est limitée à un domaine très étroit d'amplitude inférieure à 3 % en NaOH. NaOH_β donne avec une solution solide riche en NaCl un eutectoïde à 205°C (figure 6).

3°) - NaOH-NaBr :

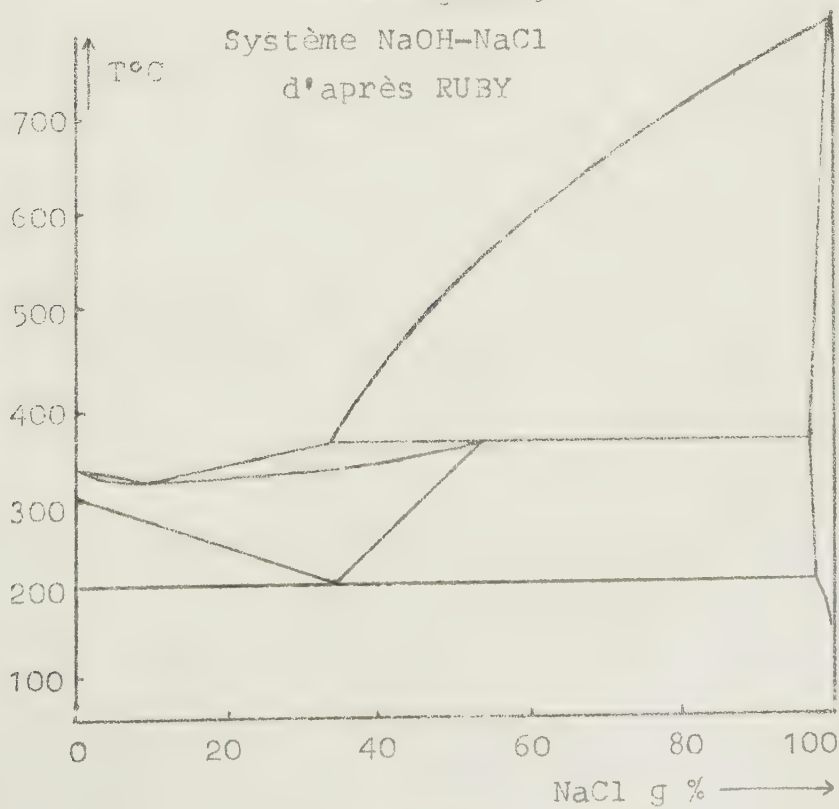
D'après SCARPA (12)(figure 7), on n'observe, par analyse thermique, ni combinaison, ni zone de cristaux mixtes, mais, dans un travail ultérieur, VILUTIS et RESHETNIKOV (17) signalent un composé NaBr, 2 NaOH avec une péritexie à 299°C pour 33% NaBr.

4°) - NaOH-NaI :

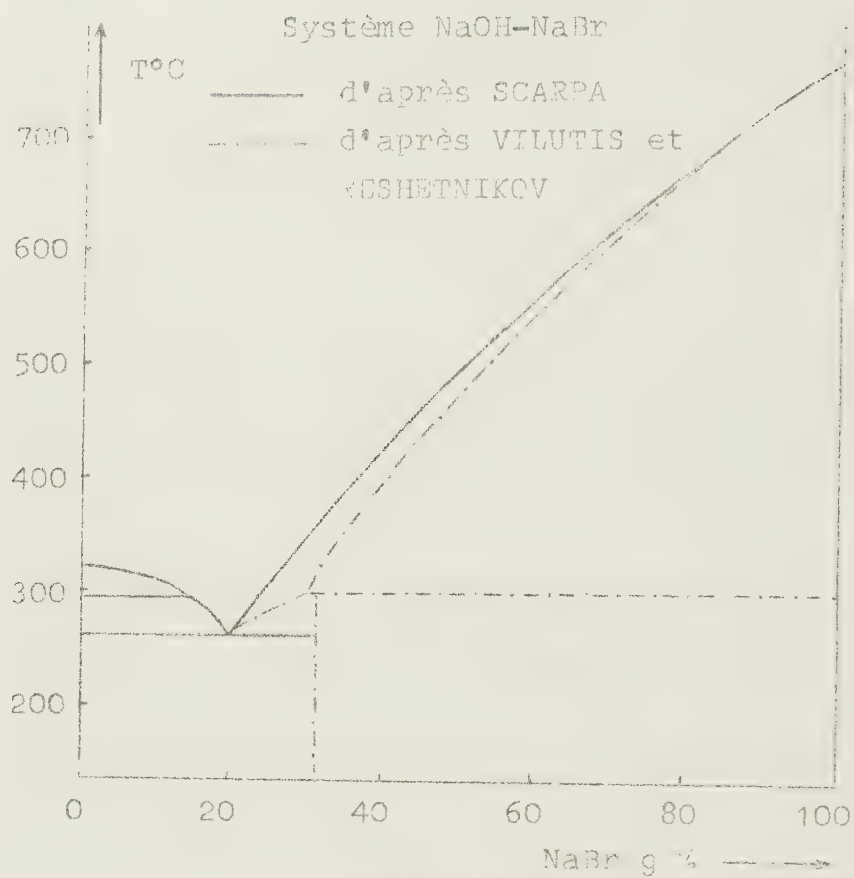
L'analyse thermique met en évidence une combinaison de formule 3 NaI, 2 NaOH. La branche de liquidus qui lui correspond coupe la branche relative à la soude en un point d'eutexie de coordonnées 220°C, 82 % NaOH. Ce composé donne NaI par péritexie à 295°C (SCARPA, 12) (figure 8).



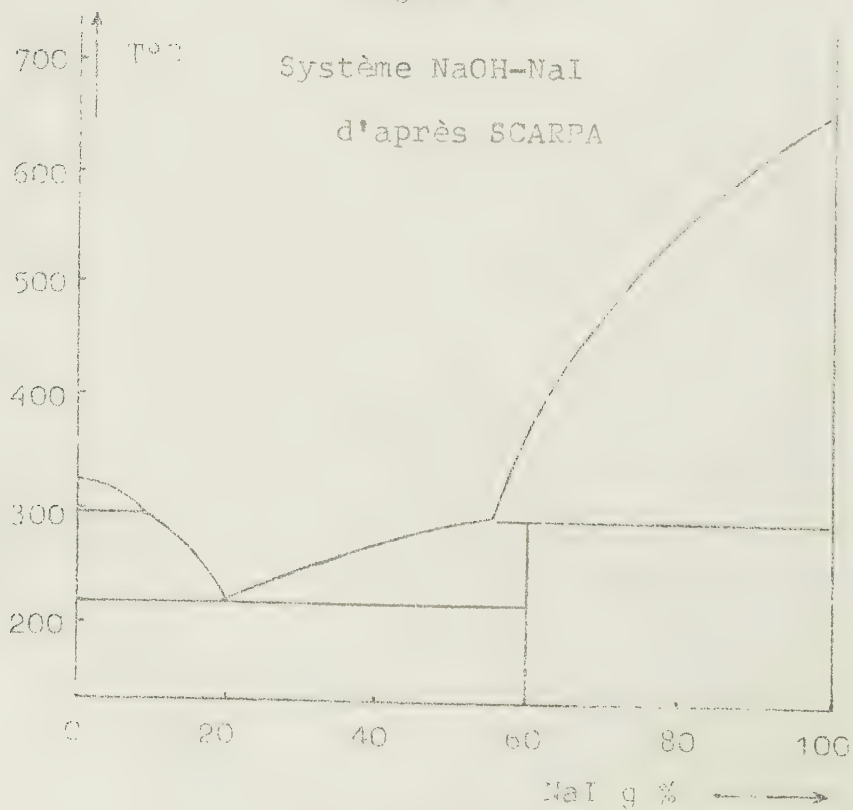
- Figure 5 -



- Figure 6 -



- Figure 7 -



- Figure 8 -

C - L'ion commun est K^+

1°) - KOH-KF

Le tracé du diagramme établi par RUBY diffère notablement de celui de SCARPA. Comme le montre la figure 9a où sont présentés côte à côte les binaires résultats de ces deux études.

RUBY observe un fuseau relatif aux équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide plus large que celui tracé par SCARPA et, dans le solide, un domaine de démixtion à maximum critique coupé à sa partie inférieure par un palier eutectoïde à 186°C.

2°) - KOH-KCl

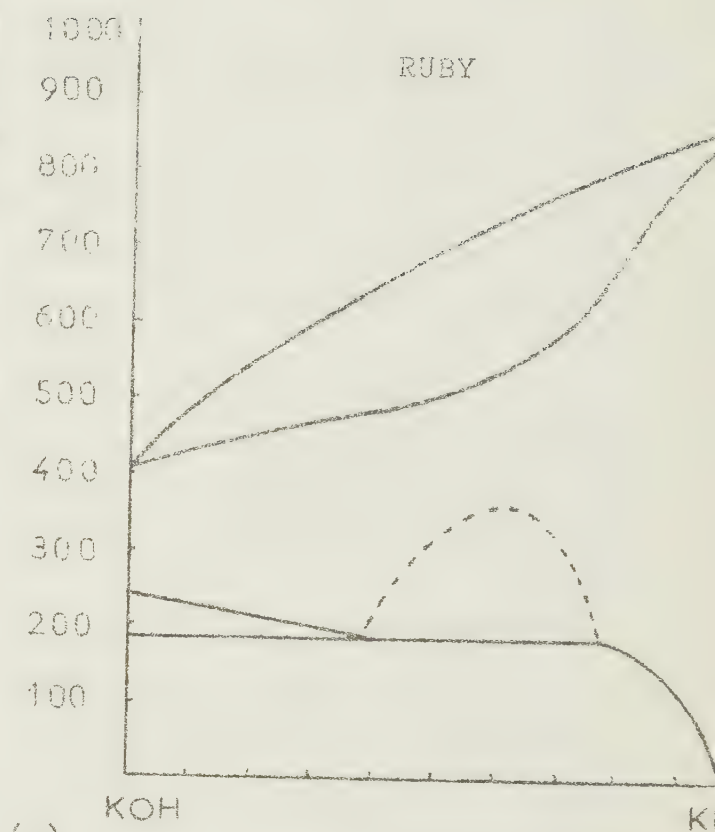
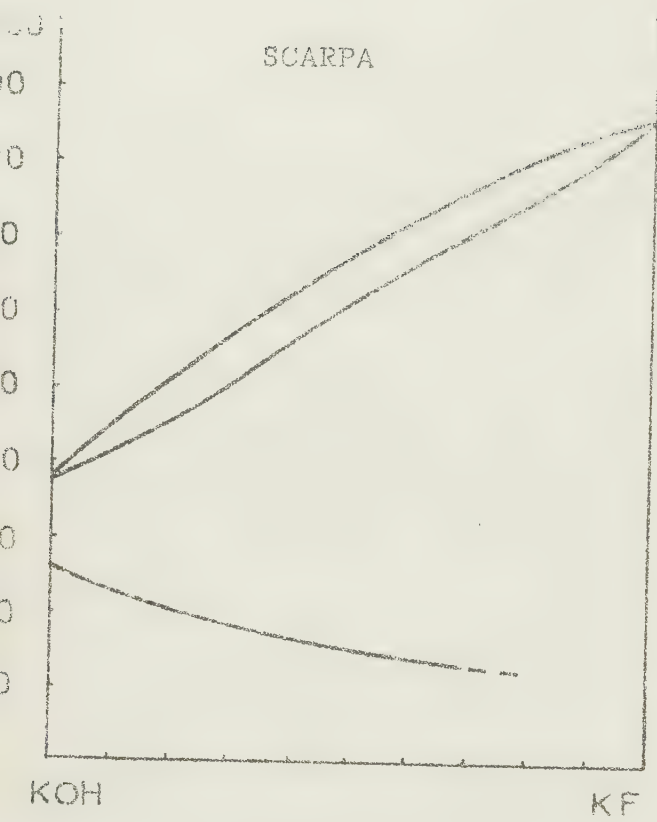
Ici encore, les résultats de SCARPA et de RUBY ne concordent pas. SCARPA signale une péritexie à 430°C qui n'est pas retrouvée par RUBY. En outre, ce dernier observe un minimum sur les courbes de liquidus et de solidus des systèmes (figure 9b).

3°) - KOH-KBr (13)

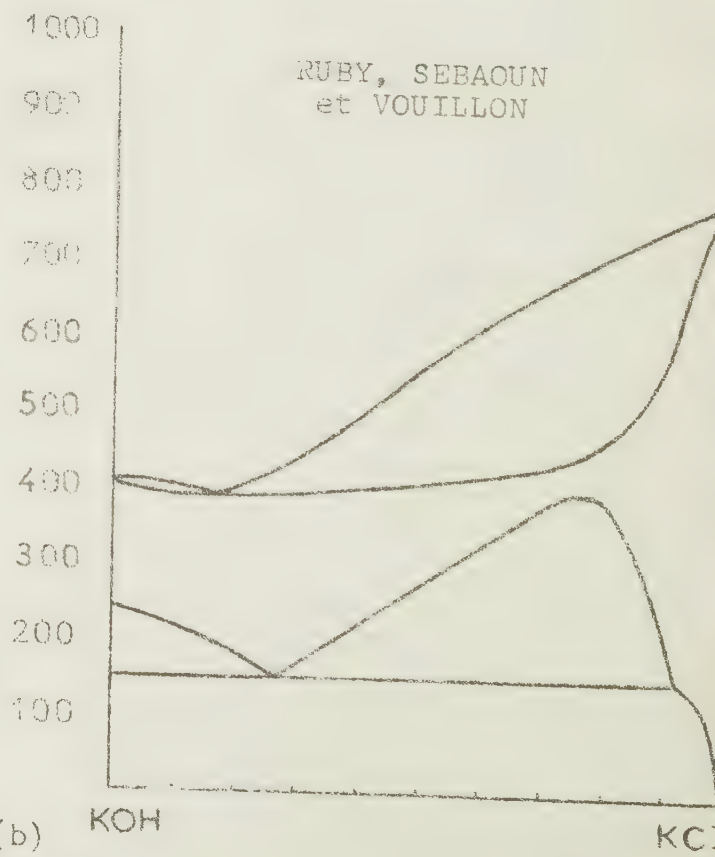
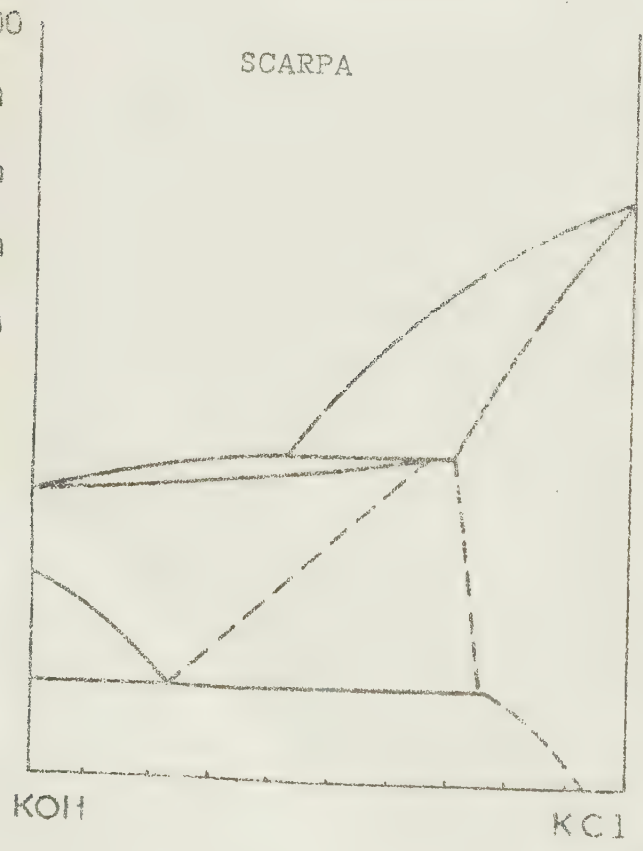
Les phases solides sont les corps purs KBr et KOH. On note un eutectique correspondant à 25 molg % KBr et 300°C (figure 10).

4°) - KOH-KI

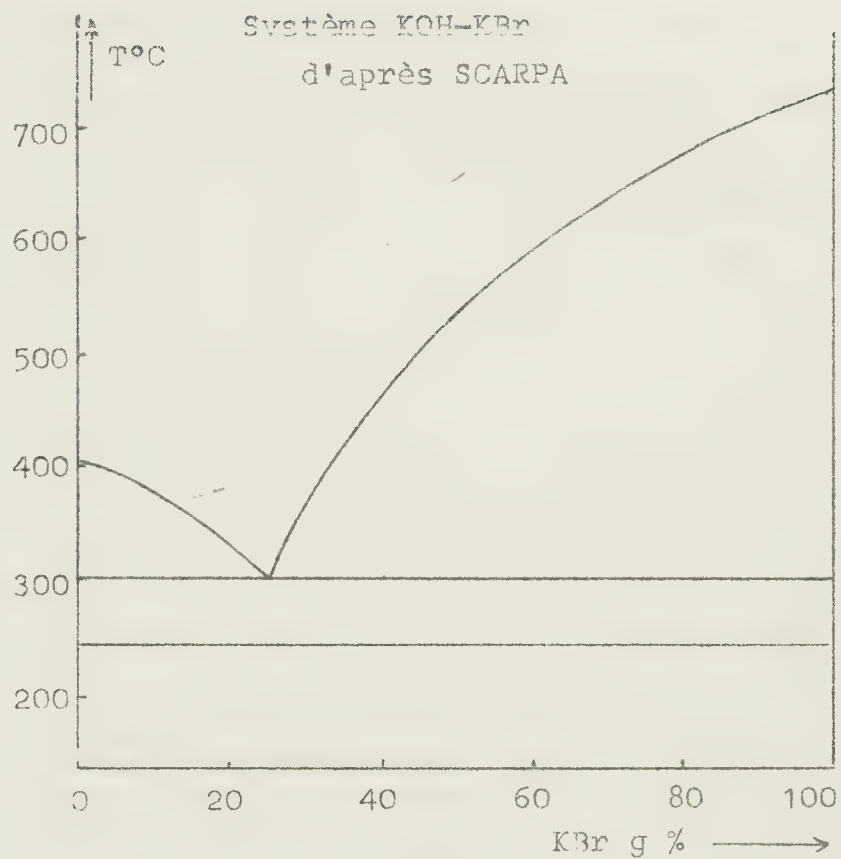
Les phases solides sont l'iodure et la potasse. L'eutectique fond à 250°C et renferme 71 molg KOH % (figure 11).



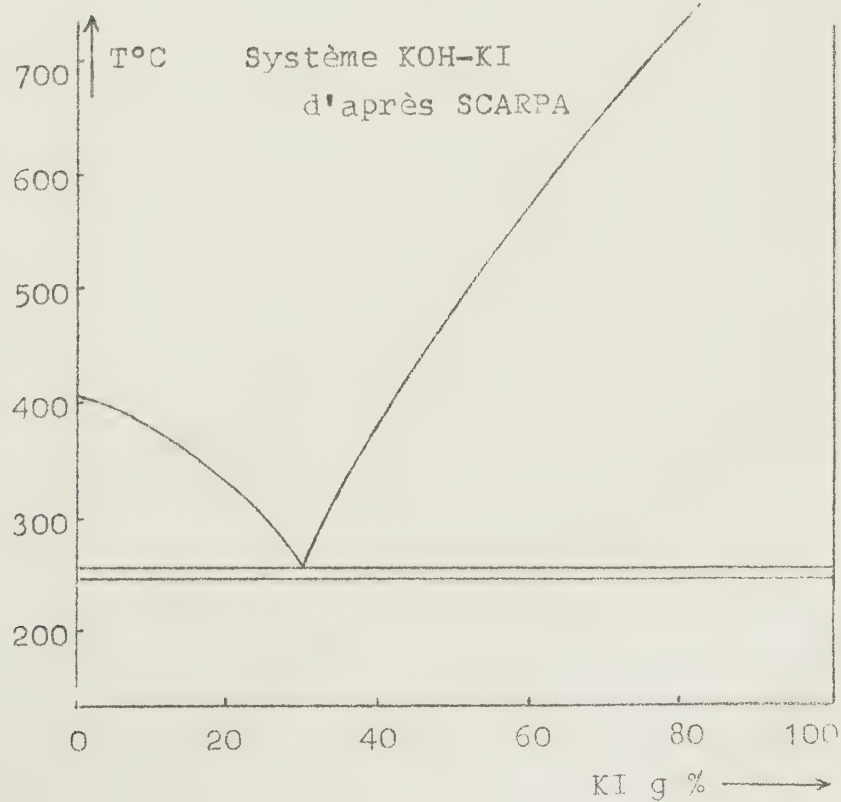
(a)



(b)



- Figure 10 -



- Figure 11 -

D - RbOH-RbX et CsOH-CsX

Ces systèmes, qui n'ont pas fait l'objet d'une étude antérieure à celle de RUBY (10) sont décrits dans le chapitre V (Résultats expérimentaux).

C H A P I T R E · II

LES PRODUITS UTILISES

I - LES HALOGENURES

Les sels de sodium et de potassium utilisés au cours de ce travail sont des produits PROLABO RP. Les sels de lithium, de rubidium et de césium sont des produits MERCK (Suprapur). Plusieurs d'entre eux sont hygroscopiques et ce caractère est beaucoup plus marqué pour les fluorures que pour les chlorures.

II - LES HYDROXYDES

a - la lithine

Nous sommes partis d'un produit pur cristallisé PROLABO, titrant 54 à 55 % de LiOH et légèrement carbonaté. Une solution saturée à 17°C , à la fois en lithine et en carbonate de lithium, contient 10,83 g de LiOH et 0,06 g de Li_2CO_3 pour 100 g de solution, soit 0,55 g de carbonate pour 100 g de lithine anhydre.

On laisse décanter la solution saturée de lithine et on recueille à l'abri de l'atmosphère la liqueur surnageante, claire, qu'on évapore ensuite sous pression réduite. On obtient ainsi un produit titrant moins de 0,6 % en poids de Li_2CO_3 (2).

b - la soude

Le produit PROLABO RP contient environ 1 % de Na_2CO_3 . La préparation d'une soude exempte de carbonate repose sur la connaissance du système ternaire eau-hydroxyde de sodium-carbonate de sodium (3)(48)(49)(50). Les isothermes comprises entre 10 et 25°C montrent qu'on peut utiliser la même méthode

de purification que pour la lithine. Cent grammes de soude ainsi obtenue contiennent 0,1 g de carbonate.

c - la potasse, la rubidine, la césine (1)(19)

Les produits de départ sont : KOH R.P. PROLABO (titre voisin de 85 % en KOH et contenant jusqu'à 1,5 % de K_2CO_3), Rb_2CO_3 et Cs_2CO_3 MERCK. Les impuretés cationiques ont des teneurs insignifiantes.

Les hydroxydes ont été obtenus par électrolyse d'une solution d'un sel du métal alcalin considéré (carbonate, chlorure ou sulfate) avec une cathode de mercure. L'amalgame formé est décomposé par l'eau dans une pile. La méthode de préparation a été décrite dans des publications antérieures (51)(52)(53).

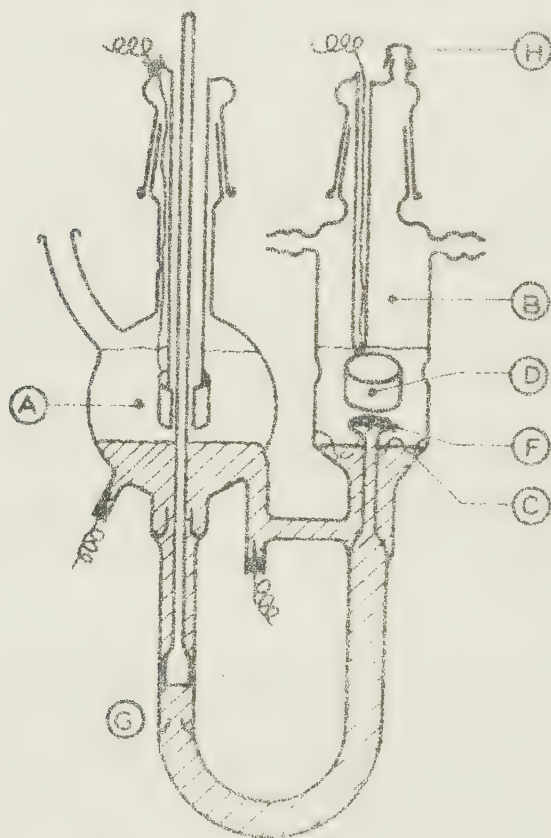
L'appareil utilisé (figure 12) est constitué essentiellement par deux compartiments. Dans le premier (A), la solution de carbonate est électrolysée. On utilise une anode de platine et une cathode de mercure.

L'amalgame formé est entraîné dans le compartiment (B) où il est décomposé avec formation d'hydroxyde, cette décomposition se produit spontanément au contact de l'eau mais elle est lente : pour augmenter la vitesse de cette réaction, on constitue une pile :



dont les deux électrodes sont en court circuit. La réaction de pile est d'autant plus rapide que la résistance électrique de la solution est plus petite : un fil de platine torsadé (C), à moitié immergé dans le mercure assure, au départ, un débit

convenable pour la pile. Après quelques heures, il se produit un phénomène de polarisation et le fil se recouvre de mercure. Une autre électrode (D), constituée par une grille de platine permet à la réaction électrochimique de se poursuivre.



- Figure 12 -

Au bout d'un certain temps de fonctionnement, on constate, quelquefois, dans le compartiment pile la formation d'oxydes de mercure dus à une oxydation anodique. Ce phénomène est évité lorsque l'intensité du courant traversant la pile est

sensiblement inférieure à celle du courant d'électrolyse (de l'ordre de 1/10ème). Cela est obtenu en intercalant une résistance variable dans le circuit pile (4).

La circulation de l'amalgame entre les deux compartiments est assurée par un piston de verre (E) mobile dans un tube bien calibré. L'ensemble est complété par un dispositif spécial (F) : tube de verre de petit diamètre terminé par une ampoule percée de trous. Lorsque le piston descend, le mercure amalgamé s'échappe en pluie dans le compartiment (B) où il est désamalgamé et repasse-ensuite en (A). Lorsque le piston remonte, dans un premier temps, le mercure de l'ampoule est remplacé par la solution d'hydroxyde, puis, lorsque le piston arrive en bout de course, un évasement permet aux pressions de s'équilibrer dans les deux branches du tube en U et le mercure remonte dans le tube (F). Des tubulures intérieures (G) permettent d'éviter le passage d'une petite quantité de solution à électrolyser dans le compartiment (B).

L'intensité du courant appliqué aux électrodes du compartiment (A) est réglée manuellement afin que la vitesse de formation de l'amalgame ne soit pas supérieure à sa vitesse de décomposition dans le compartiment (B). En effet, dans ce cas, l'amalgame ne se dissout plus et l'appareil s'engorge. La tension est progressivement augmentée de 3 volts en début de préparation, à 12 volts à la fin.

Avec cet appareil, 100 g de carbonate sont électrolyés en 24 heures et la solution obtenue titre environ en moyenne 20 % d'hydroxyde.

Le prélèvement est effectué par amorçage sous pression d'azote d'un siphon introduit en (H). Il est réalisé complètement à l'abri de l'air. Le récipient dans lequel on récupère cette solution est, lui aussi, soumis à un balayage d'azote par l'intermédiaire d'une tubulure accessoire. Le produit obtenu est concentré par évaporation sous vide à température ordinaire puis conservé sous atmosphère d'azote.

Si toutes les manipulations sont faites correctement à l'abri de l'air, la teneur en carbonate du produit est inférieure à 0,01 %. A titre d'exemple, un dosage potentiométrique donne pour une solution de césine en cours d'utilisation depuis un mois : 0,099 g de Cs_2CO_3 pour 100 g de CsOH anhydre (titre de la solution : 75,35 % de CsOH) (4).

d - pureté des hydroxydes dans les mélanges

Les solutions d'hydroxyde obtenues par électrolyse sont très pures. NaOH et KOH contiennent toujours une petite quantité de carbonate ($<0,1$ % en poids) (1)(2)(3)(19) tout à fait négligeable si on prend soin de manipuler ces produits à l'abri de CO_2 , soit dans une boîte à gants, soit dans un courant d'azote. Il en est de même de la lithine préparée à partir du produit pur.

La teneur en impuretés augmente cependant de façon importante et incontrôlable au cours de la préparation des échantillons anhydres et au cours des mesures.

En effet, les solutions d'hydroxydes, très agressives, attaquent à chaud la plupart des matériaux. L'argent est un de

ceux qui résistent le mieux à la corrosion. C'est pourquoi, tous les appareils qui servent à la manipulation des hydroxydes ont été fabriqués en argent vierge.

Malgré cela, les parois des capsules et des tubes laboratoire sont attaquées, ce qui provoque un brunissement des mélanges lorsqu'ils ont été chauffés.

Pour limiter les effets de cette attaque, nous avons deshydraté les solutions concentrées sous vide dans un dessiccateur équipé d'une plaqué chauffante. La température est montée progressivement jusqu'à 300°C. Après refroidissement, les cristaux qui sont restés en contact direct avec les parois du récipient sont éliminés.

Les traitements thermiques sont effectués dans un four à moufles HERAEUS en atmosphère d'azote.

Les manipulations de produits sont faites en boîte à gants.

Toutes ces précautions n'excluent pas un risque de carbonatation accidentelle. C'est pourquoi, les mélanges sont conservés pendant un nombre limité de mesures d'analyse thermique et des recoupements sont effectués en recommençant plusieurs fois les mesures avec des mélanges différents.

C H A P I T R E I I I

M E T H O D E S E X P E R I M E N T A L E S

L'étude expérimentale des équilibres entre solutions solides d'hydroxydes alcalins et d'halogénures alcalins repose essentiellement sur deux méthodes :

- l'analyse thermique,
- la diffraction de Rayons X.

Les systèmes MX-MOH étudiés dans ce travail ont été établis par RUBY (6)(7)(8)(9)(10) en utilisant essentiellement l'analyse thermique directe à l'échauffement et les mesures de solubilité.

Il a pu, ainsi, déterminer les branches de liquidus et de solidus, les paliers péritectiques et eutectoïdes.

Les mêmes techniques et l'appareillage qu'il avait mis au point ont été utilisés ici pour préciser certains points des systèmes étudiés et, en particulier, le TAMMANN du palier eutectoïde, dont la connaissance est nécessaire pour définir les limites inférieures du domaine de démixtion.

Les démixtions des solutions solides correspondent à des phénomènes thermiques faibles et dont l'étalement en température traduit la lenteur des mises en équilibre. Les points expérimentaux obtenus par analyse thermique sont alors peu précis et difficilement exploitables.

Pour l'étude de ce domaine, il a fallu mettre au point une méthode sensible permettant de vérifier que l'équilibre entre phases est réalisé : je me suis adressé à une technique radiocristallographique.

I - ANALYSE THERMIQUE

Le principe de la méthode et les appareils employés sont décrits brièvement. Pour une étude plus détaillée, on pourra se reporter à la thèse de RUBY (10).

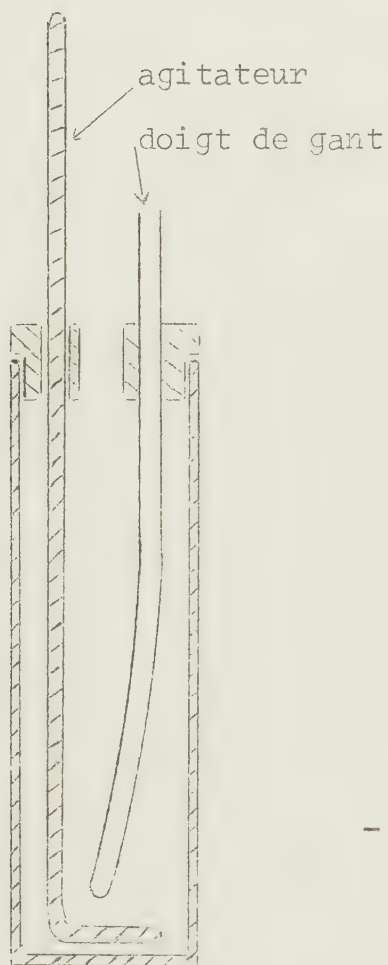
Un échantillon de composition connue est maintenu préalablement à une température suffisamment élevée pour qu'il soit entièrement liquide. Une agitation énergique assure l'homogénéité. On laisse ensuite refroidir lentement le mélange (25 °C/heure environ) pour obtenir une cristallisation complète et aussi homogène que possible. Dans certains cas, un recuit prolongé (24 heures au moins) à une température convenablement choisie a été nécessaire pour favoriser les diffusions à l'état solide. On effectue alors la mesure par analyse thermique à l'échauffement. Ce mode opératoire permet d'observer, sur les courbes de fusion, des accidents thermiques nets correspondant aux points du solidus ; il diffère de celui généralement utilisé au laboratoire et qui consiste à effectuer une trempe à basse température du mélange liquide, suivie d'un traitement thermique approprié destiné à assurer la cristallisation du mélange (54) à (64).

1°) - Dispositifs expérimentaux

Les trois parties essentielles sont : le tube laboratoire, le four, le dispositif de mesure des températures :

Tubes laboratoire (figure 13)

L'argent vierge, le nickel pur et l'inconel résistent bien à l'action corrosive des produits étudiés ;



C'est pourquoi, nous avons utilisé ces métaux pour usiner nos tubes laboratoire. Ils ne présentent ni soudure, ni brasure et portent, un doigt de gant pour loger le thermocouple. Un agitateur à mouvement alternatif vertical est destiné à homogénéiser le mélange. Une ouverture ménagée dans le bouchon permet d'introduire les différents produits.

- Figure 13 -

Four

Le four utilisé est un appareil ADAMEL, type CT5 ; une régulation de température permet d'obtenir une vitesse de chauffage linéaire.

dispositif de mesure des températures

La température de l'échantillon est enregistrée sur un potentiomètre MECI Speedomax, Type S 13, dont la sensibilité maximale correspond à 1 mV pour toute l'échelle. Un thermocouple chromel-alumel CONAX (de pouvoir thermoélectrique $40 \mu\text{V}/^\circ$), protégé par une gaine d'inconel et qui plonge au sein du mélange est utilisé.

2°) - Conduite d'une mesure

Le mélange est préparé sous courant d'azote directement dans le tube laboratoire. Une quantité calculée de cristaux ou de solution aqueuse du premier constituant (hydroxyde alcalin) est pesée dans le tube laboratoire puis la température est élevée progressivement en évitant toute ébullition jusqu'à deshydratation totale. Le chauffage est encore maintenu 24 heures à une température supérieure à la fusion de ce constituant. Après refroidissement, le tube laboratoire est repesé pour déterminer la masse d'hydroxyde anhydre. On ajoute ensuite le deuxième constituant (sel alcalin) sous forme, soit de cristaux, soit de solution aqueuse et l'on chauffe très lentement. Après deshydratation totale, on pèse à nouveau le tube laboratoire. Pour chaque mélange, on effectue alors, toujours sous courant d'azote, une série de réchauffements et de refroidissements successifs en enregistrant les courbes température-temps.

Les accidents thermiques observés sont portés dans un diagramme température-composition.

II - DIFFRACTION DES RAYONS X

1°) - Généralités

L'étude d'une zone de démixtion à l'état solide présente deux difficultés essentielles. Il faut obtenir l'équilibre à une température donnée puis définir la nature et la composition des phases en présence.

Pour avoir l'équilibre, il suffit, en principe, de maintenir l'échantillon à température constante pendant un temps suffisamment long. En fait, cet équilibre est très difficile à atteindre, en effet :

La réaction entre phases se produit à la surface des grains ; comme les vitesses de diffusion des ions sont très faibles, les particules ont une structure hétérogène. Ce phénomène est d'autant plus gênant qu'un traitement thermique, à température élevée, s'accompagne d'une recristallisation qui entraîne un grossissement des grains.

Lorsque l'équilibre est obtenu, il faut analyser le mélange. On s'adresse, le plus souvent, à des méthodes physiques (l'échantillon peut être, par exemple, examiné au microscope ou aux Rayons X...). Nous avons, dans le présent travail, étudié les spectres de Rayons X des mélanges.

Les techniques expérimentales sont plus faciles à mettre en oeuvre à la température ordinaire qu'à température élevée. On peut donc envisager d'effectuer l'analyse :

- soit à la température où l'équilibre est obtenu,
- soit à la température ordinaire, mais il faut alors que l'échantillon soit "trempé" de façon à figer le système et à

le maintenir dans l'état d'équilibre où il se trouvait à haute température. Ce mode opératoire présente l'avantage de la commodité et de la simplicité et il permet, en outre, de faire subir aux échantillons un traitement mécanique (broyage par exemple) susceptible de faciliter l'analyse. Par contre, il ne permet pas de savoir si l'équilibre n'a pas été perturbé au cours des refroidissements.

L'étude à la température de l'expérience permet de suivre l'évolution du système et de contrôler qu'on a obtenu l'équilibre mais elle conduit, cependant, à des résultats d'analyse moins précis.

2°) - Recherche d'une méthode expérimentale

a - Nous avons d'abord tenté d'utiliser une méthode par trempe : l'échantillon, maintenu pendant un temps suffisamment long à la température de l'expérience est "trempé" dans l'air liquide. Le mélange est ensuite broyé et le spectre de Rayons X est établi suivant la méthode de DEBYE et SCHERRER.

Les résultats obtenus ne sont pas exploitables. En effet, les domaines de démixtion des systèmes étudiés sont tronqués vers le bas par un palier eutectoïde. Une trempe ne permet pas de conserver à la température ordinaire la phase α de l'hydroxyde, stable à haute température.

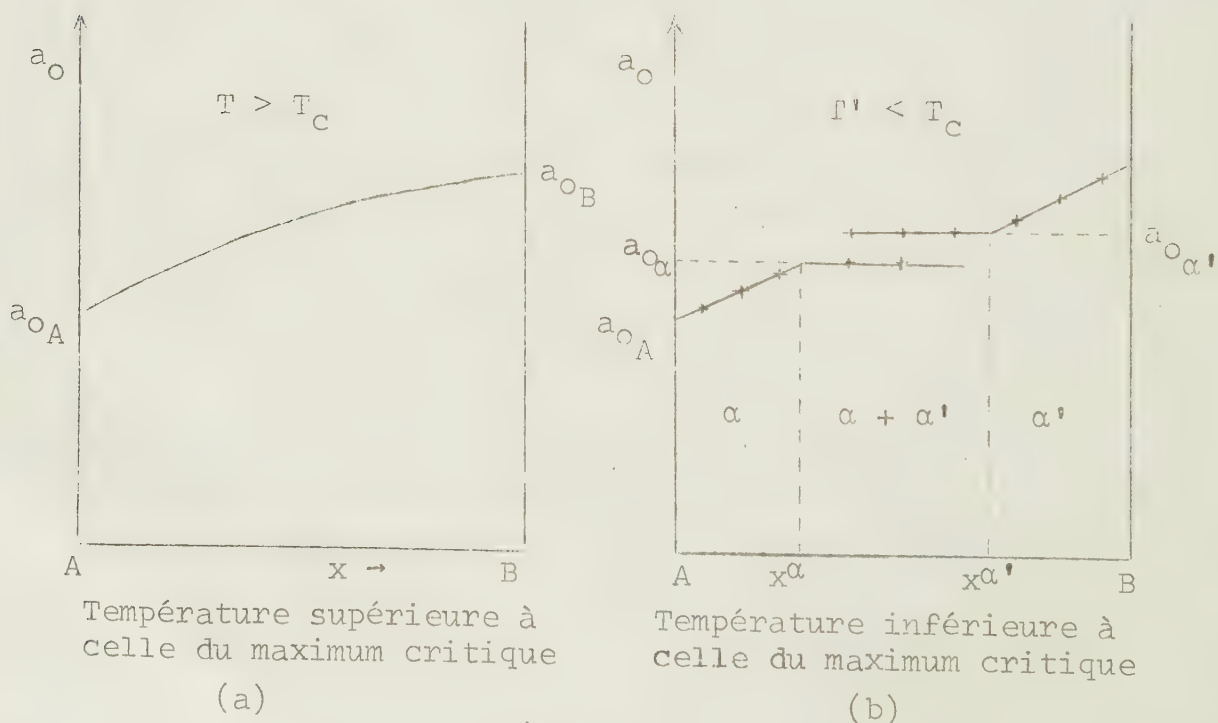
Il est donc nécessaire, pour les systèmes étudiés, d'établir les spectres à la température où l'équilibre entre phases est réalisé.

b - Nous avons cherché, ensuite, à étudier l'évolution du spectre de Rayons X, à température constante en fonction de la composition, de façon à tracer les courbes de VEGARD,

$a_0(T) = f(x)$ exprimant la variation du paramètre de la maille en fonction de la concentration de la solution solide.

Un échantillon, de composition connue, est soumis à un traitement thermique permettant d'atteindre l'équilibre à une température constante, T . Le diagramme de DEBYE et SCHERRER est alors établi. Suivant la composition du mélange, le spectre présente les raies relatives à l'une ou l'autre des phases terminales, ou à la superposition des raies correspondant à ces deux phases si une démixtion se manifeste à la température considérée.

On déduit la valeur a_0 du paramètre de la maille à partir de la position de la raie 002 (la plus intense) du spectre. On recommence par une série de valeurs de la composition et on trace la courbe $a_0 = f(x)$ (figure 14 a et b)



- Figure 14 -

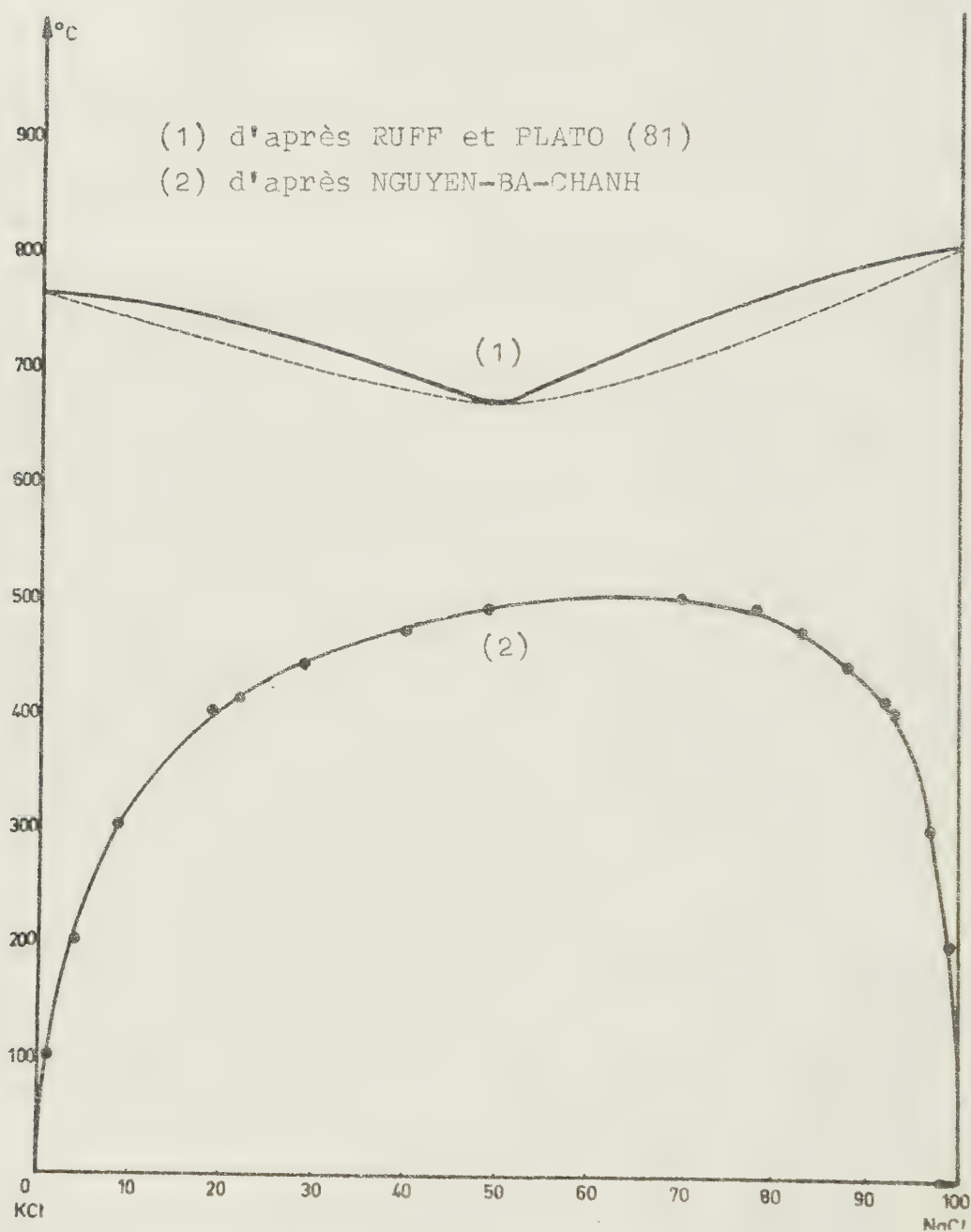
La composition des solutions solides inconnues est déterminée d'après la position des raies sur les courbes $a_0 = f(x)$. Une série de mesures à différentes températures permet, en principe, de déterminer de façon complète le domaine de démixtion.

Pour mettre au point la méthode, nous avons préféré nous adresser, avant d'aborder les binaires MOH-MX, à un système déjà étudié de façon complète, de manière à comparer nos résultats aux données bibliographiques prises pour référence. Nous avons fait appel, dans ce but, au système NaCl-KCl qui a été étudié par de nombreux auteurs (65) à (80). Le diagramme est représenté dans la figure 15. La différence d'énergie réticulaire entre NaCl et KCl est $\Delta U = 15$ Kcal/mole. Toutes les études effectuées reconnaissent l'existence d'une courbe de démixtion dissymétrique dont la température critique supérieure est voisine de 500°C , la concentration critique C_m étant plus mal définie (entre 0,6 et 0,7 mole en NaCl). Les courbes de liquidus et de solidus présentent un point indifférent à 658°C pour la concentration molaire 0,50 NaCl (81).

A l'usage, la méthode d'étude envisagée s'est révélée peu commode en raison :

- du nombre élevé de mesures nécessaires pour tracer le domaine de démixtion et de la durée de ces mesures très grande, du fait du temps de mise en équilibre,

- du système choisi pour mettre au point la méthode : le domaine des solutions solides terminales est très petit au-dessous de 300°C et les solutions solides conjuguées sont peu discernables sur les courbes expérimentales des espèces pures.



Systeme binaire NaCl-KCl (donnees bibliographiques)
Diagramme des equilibres liquide-solide et solide-solide

c - Finalement, nous avons employé une méthode qui s'apparente à l'analyse thermique :

Principe

Un échantillon de composition convenablement choisie est chauffée lentement et l'évolution du spectre de Rayons X est suivie en fonction de la température.

Dans le domaine de démixtion, le spectre présente l'ensemble des raies relatives aux deux phases conjuguées α et α' .

On construit le diagramme exprimant la température en fonction de l'angle de BRAGG θ pour deux raies homologues suffisamment intenses (002 pour les composés c.f.c. de type NaCl).

Etude d'un mélange de composition x_1 (figure 16)

A la composition T_0 , le mélange contient la phase α de composition x_{M_0} et la phase α' de composition x_{Q_0} . Les masses relatives m^α et $m^{\alpha'}$ de ces phases sont dans le rapport :

$$\frac{m^\alpha}{m^{\alpha'}} = \frac{P_O Q_O}{P_O M_O}$$

On peut admettre que les intensités des raies 002 homologues de α et α' varient en première approximation proportionnellement aux masses relatives :

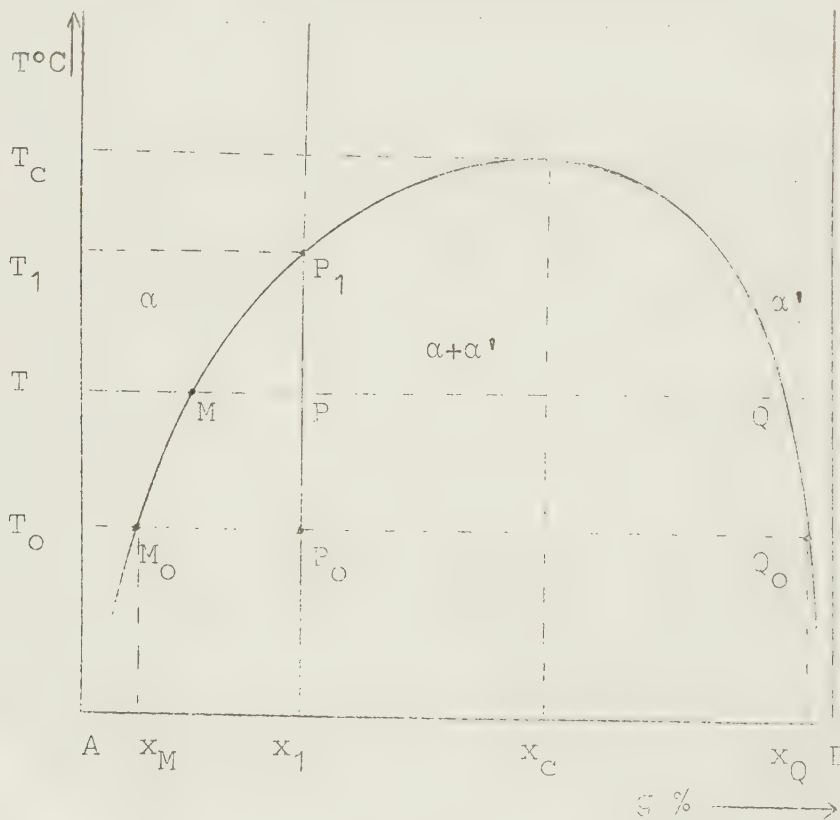
$$I^{\alpha'} \approx I_Q^{\alpha'} \cdot \frac{M_O P_C}{M_O Q_O}$$

$$I^{\alpha} \approx I_M^{\alpha} \cdot \frac{P_O Q_O}{M_O Q_O}$$

où I^{α} et $I^{\alpha'}$ sont les intensités des raies dans le mélange étudié,

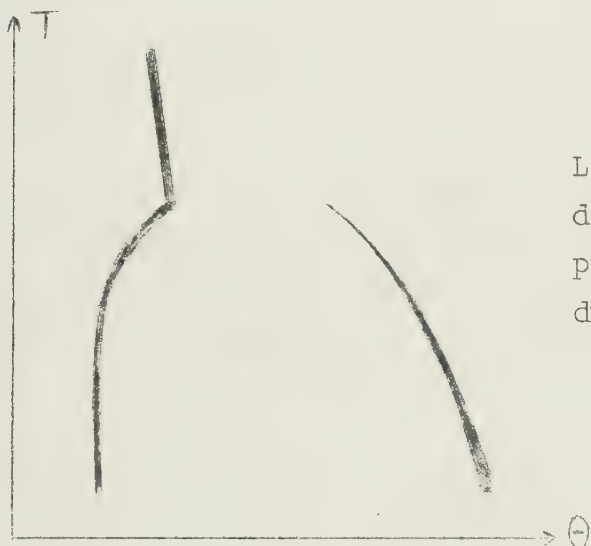
et I_M^{α} et $I_Q^{\alpha'}$ sont les intensités des raies correspondant aux solutions solides α et α'

Quand la température augmente, $\frac{PQ}{PM}$ augmente. L'intensité relative de la raie de α augmente tandis que celle de α' diminue.



- Figure 16 -

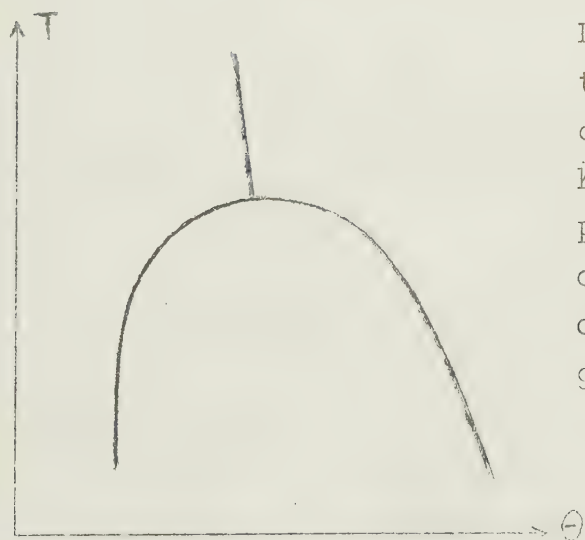
Au point P_1 , la raie de α' disparaît. De plus, la courbe $\theta = f(T)$ relative à α présente une brisure ; en effet, la composition de la solution solide varie avec la température au-dessous de P_1 , tandis qu'elle reste constante au-dessus et on n'observe plus alors que les variations dues à la dilatation du réseau.



La variation d'intensité relative des raies homologues est traduite par une variation de l'épaisseur du trait (figure 17a)

- Figure 17a -

Etude d'un mélange de composition critique



Le rapport $\frac{PQ}{PM}$ varie peu avec la température et il en est de même des intensités relatives des raies homologues. Au point critique, les paramètres des mailles des phases conjuguées s'identifient et les courbes $\theta^{\alpha}(T)$ et $\theta^{\alpha'}(T)$ se rejoignent. (figure 17b).

- Figure 17b -

Une étude des courbes $\theta = f(T)$ pour différents mélanges convenablement choisis permet donc de tracer point par point le domaine de démixtion.

Technique expérimentale

Il n'a pas été possible d'étudier de façon continue l'évolution du spectre de Rayons X en fonction de la température pour deux raisons.

La première est purement technique : le dispositif utilisé, au début de l'expérimentation, pour établir les spectres était une chambre RIGAKU-DENKI, montée sur une source RX PHILIPS PW 1010.

Avec cet appareil, les temps de pose nécessaires pour l'impression des films sont de 6 à 12 heures. La vitesse minimale de déplacement du film est de 1/10 mm/mn, ce qui est trop rapide. De plus, la vitesse d'échauffement compatible avec de bons spectres de raies est trop lente pour être utilisée de façon pratique.

La seconde raison est encore plus importante : un chauffage régulier, même très lent, ne permet pas d'obtenir l'équilibre entre phases solides.

C'est pourquoi, les mesures ont été conduites de façon discontinue :

un échantillon de composition convenablement choisie est soumis à un traitement thermique permettant d'atteindre l'équilibre à la température T_1 (voir chapitre IV, § IIb).

Le diagramme de DEBYE et SCHERRER, alors établi à intervalles de temps réguliers, le système est considéré comme étant à l'équilibre lorsqu'on n'observe plus de déplacement des raies dans les spectres obtenus. La mesure est recommencée pour le même mélange à différentes températures (T_1 , $T_2...$) ; la courbe $\theta = f(T)$ est établie.

3°) - Dispositifs expérimentaux

La source de Rayons X est un ensemble PHILIPS PW 1010 à tube scellé, anticathode de cuivre avec filtre de nickel.

a - pour l'étude du système NaCl-KCl, nous avons utilisé la chambre haute température RIGAKU-DENKI (figures 18 et 19) modifiée au laboratoire de façon à l'adapter à l'étude en cours.

L'échantillon (granulométrie $40\mu - 50\mu$) est situé à l'intérieur d'un capillaire en silice vitreuse de diamètre 0,3 mm, rempli puis scellé sous vide.

Ce capillaire, fixé au bout d'un tube d'alumine de 50 à 60 mm de long, est maintenu en position verticale par une pince à deux mors fixée au bâti, l'échantillon étant orienté vers le bas.

Le réglage du centrage de l'échantillon peut se faire de l'extérieur de l'appareil, sous vide, et en cours de chauffage. L'échantillon est animé d'un mouvement de rotation sur son axe.

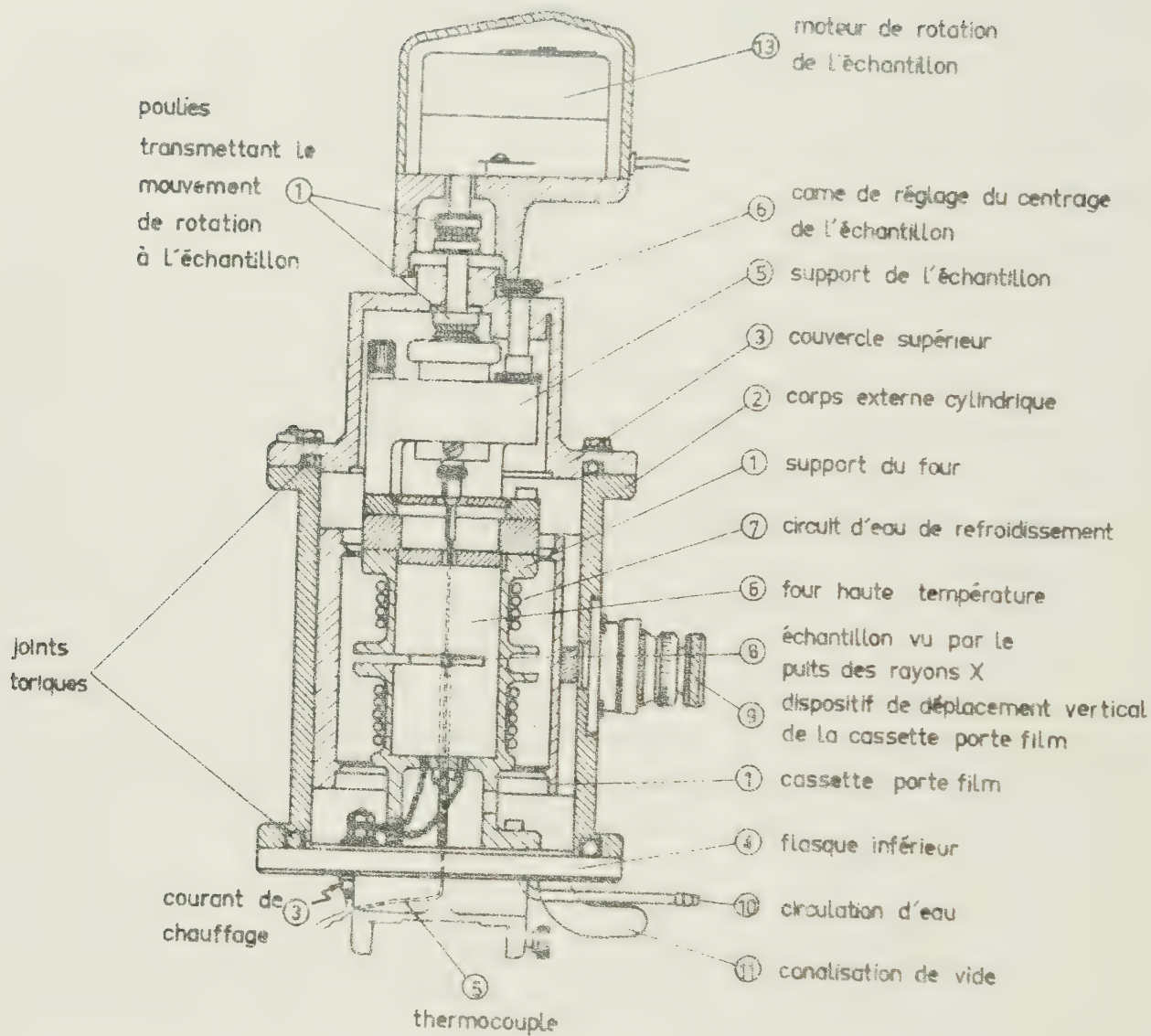
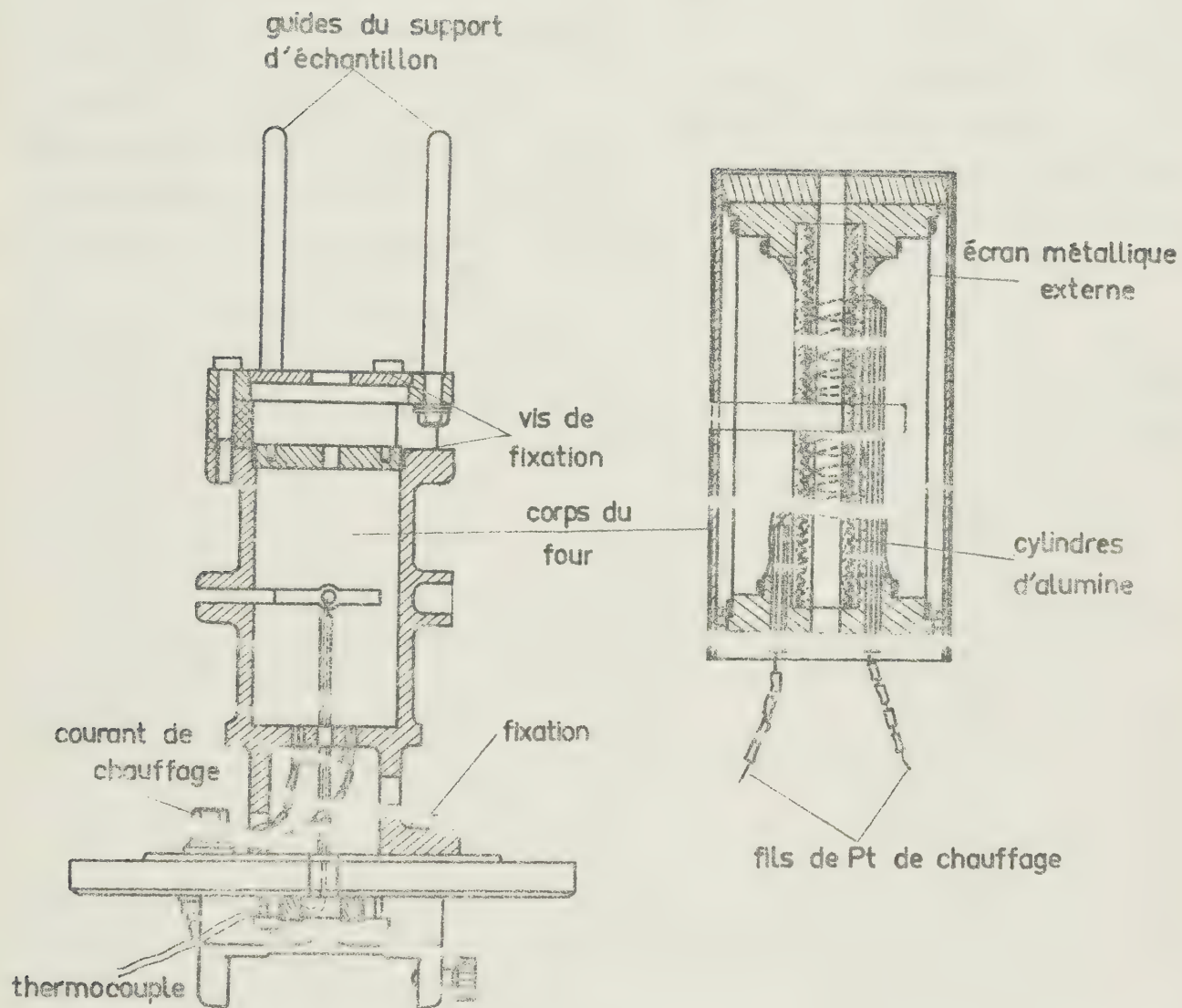


Diagramme d'ensemble de la chambre photographique Rigaku — Denki



Four Rigaku-Denki

Le dispositif d'origine du four a dû être modifié. La résistance en platine a été remplacée par une résistance en acier Superimphy (r est de l'ordre de 2Ω) bien suffisante jusque vers 900°C . Elle est bobinée sur un tube d'alumine fileté extérieurement (au pas de 2 mm) de façon à constituer deux spirales situées de part et d'autre d'un évidement central. L'enroulement est cimenté sur son support (ciment Al 320) et l'ensemble est placé à l'intérieur d'un autre tube d'alumine portant, lui aussi, un évidement en son milieu. Les dimensions de la fenêtre ainsi réalisée correspondent à une ouverture angulaire de 270° (figures 19 et 20).

Le four est alimenté sous une intensité pouvant aller jusqu'à 8 A avec un voltage de 15 v (le plus souvent de 1 A à 3 A et de 2 v à 6 v) par l'intermédiaire d'un autotransformateur.



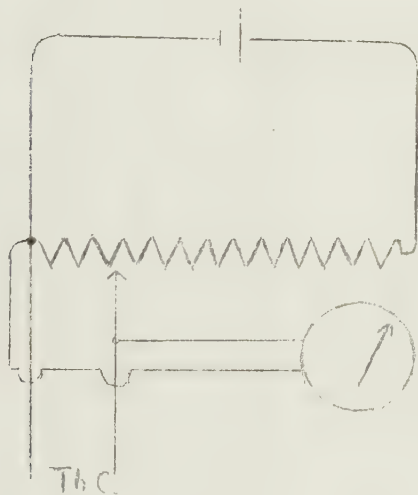
Les passages électriques, sources de continuel courts-circuits, ont été renforcés par l'adjonction de perles de silice vitreuse. L'étanchéité est assurée par de l'araldite.

- Figure 20 -

Autour du four, deux cylindres de nickel de $2/10^{\circ}$ de mm d'épaisseur servent d'écrans thermiques. Seul l'écran externe est conservé car l'autre, se déformant lors du chauffage, avait occasionné des courts-circuits.

L'ensemble est fixé à l'intérieur d'un cylindre métallique portant lui-même une fenêtre sur 270° et fixé au bâti de l'appareil.

Le reste de l'appareil a été conservé sans modification, sauf le dispositif de mesure et de contrôle de la température : le thermocouple d'origine (Pt - Pt rhodié) très fragile et dont les passages n'étaient pas étanches au vide a été remplacé par un thermocouple THERMOCOAX 2 AB AC 10 ($\varnothing$ 1 mm, chromel-alumel), de pouvoir thermoélectrique $40\mu\text{v}/^{\circ}\text{C}$, sous gaine d'acier inox brasée à sa base et parfaitement étanche au vide. Ce thermocouple est branché aux bornes d'un potentiomètre AOIP P12. Un relais galvanométrique G 221 A AOIP est utilisé comme appareil de zéro ; il commande le circuit de chauffage du four (figure 21).

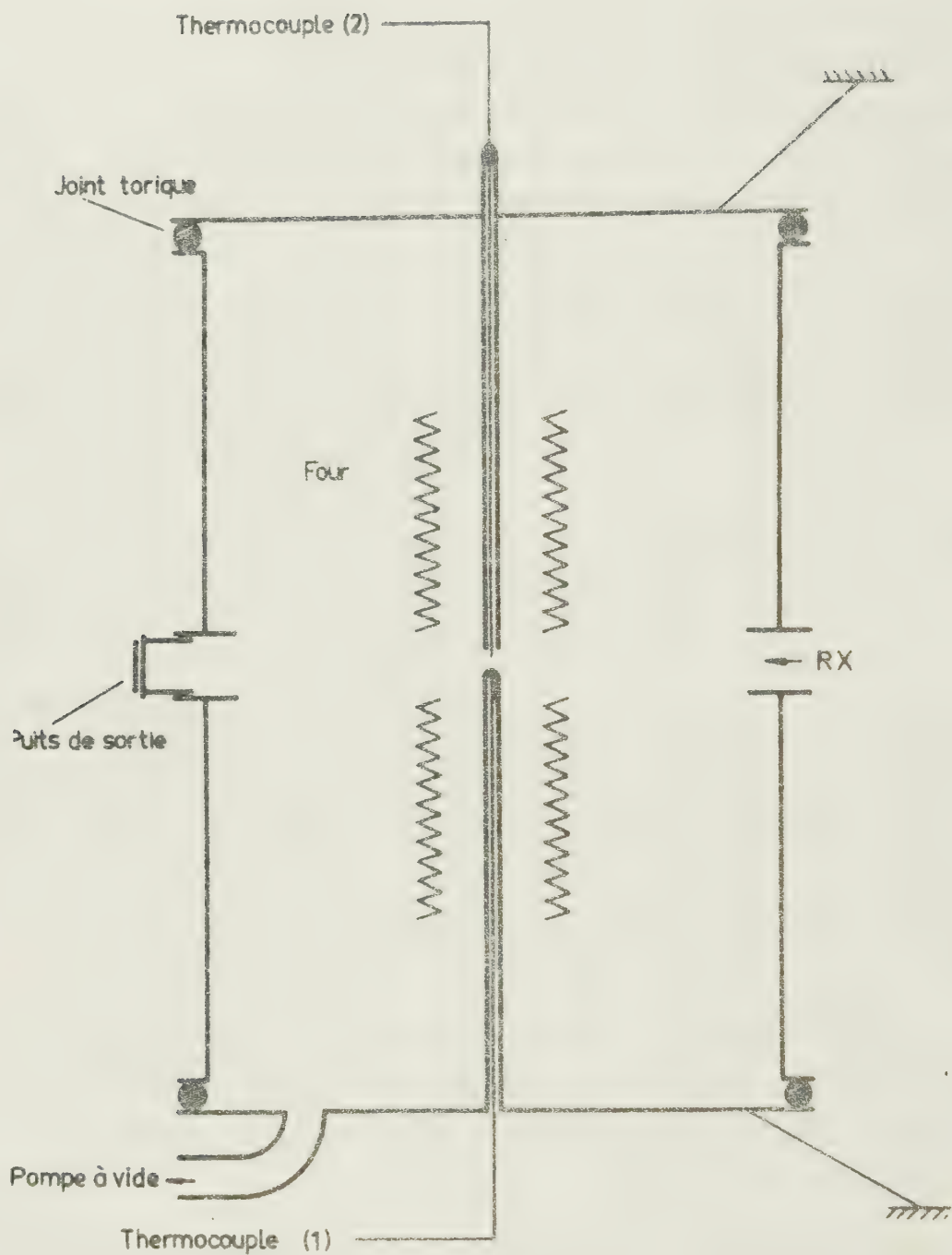


L'étalonnage du four est effectué dans des conditions identiques à celles de la mesure : pour cela, l'échantillon est remplacé par un deuxième thermocouple THERMOCOAX 2 AB AC 10.

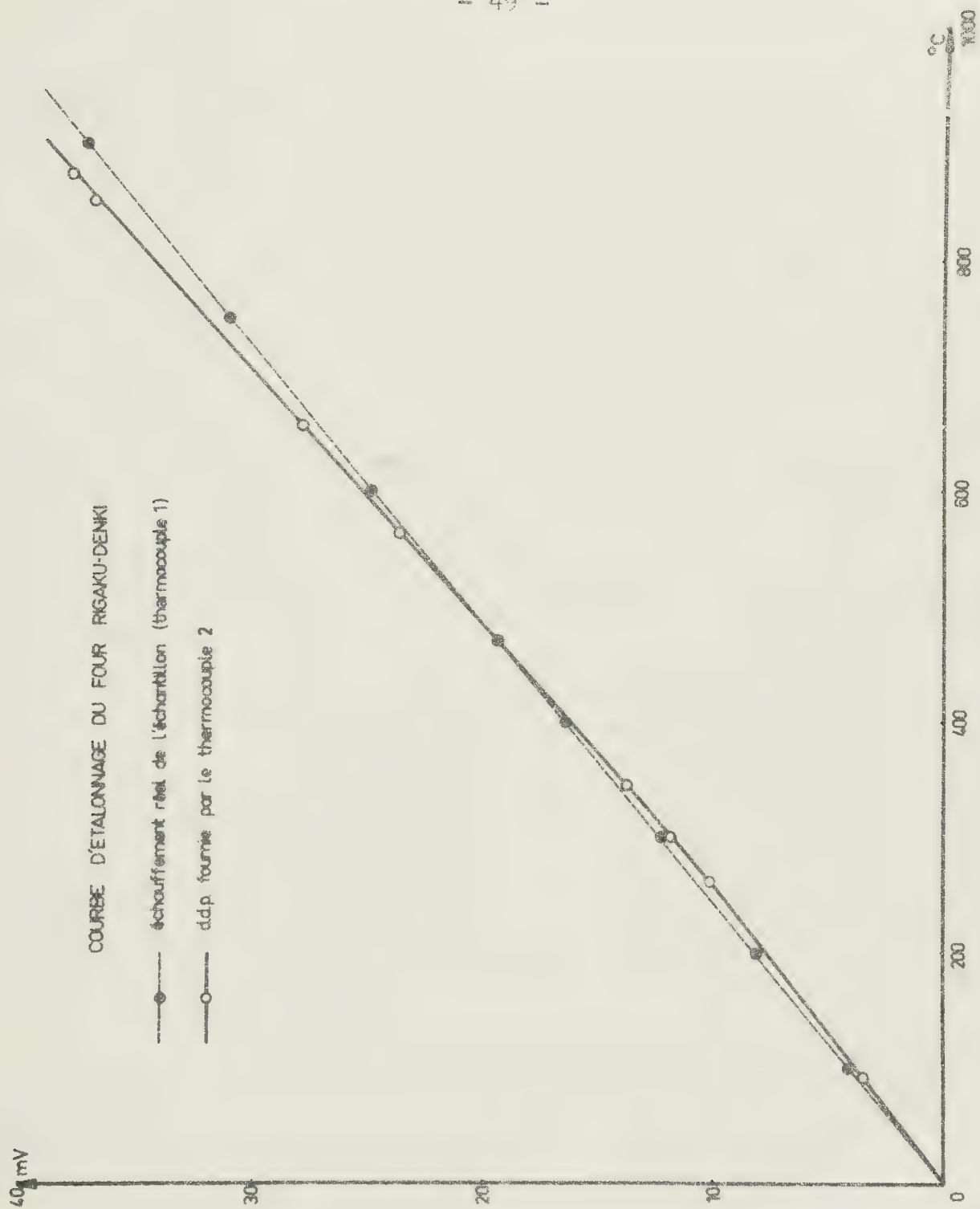
- Figure 21 -

Nous opérons par mesure comparative avec les couples (1) et (2) (figure 22) que l'on intervertit pour éliminer les effets d'éventuelles (et faibles) différences de pouvoir thermoélectriques des couples.

Le couple (2) est dénudé et sa soudure chaude située à l'emplacement exact de l'échantillon. Nous avons noté les températures après mise en équilibre thermique sous vide et les avons reportées sur la courbe d'étalonnage (figure 23).



Etalonnage de la chambre haute - température
Rigaku - Denki

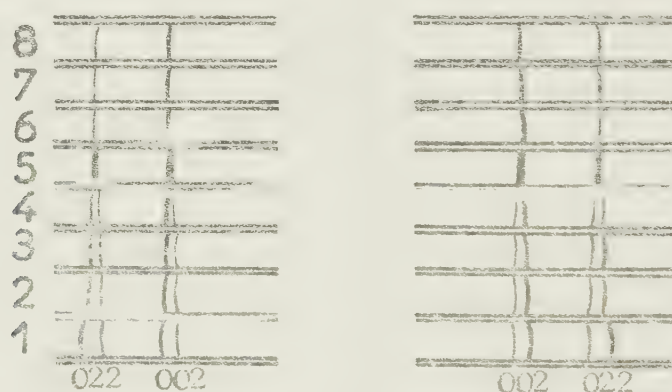


- Figure 23 -

Par suite de la très faible inertie du four (fonctionnant sous un vide de 10^{-3} torrs, entretenu), nous avons pu obtenir des températures d'équilibre définies à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (vers 300°C) et $\pm 1^{\circ}\text{C}$ (vers 550°C).

La chambre RIGAKU-DENKI est équipée d'une cassette porte-film à déplacement vertical continu ou discontinu. Nous avons procédé de façon discontinue. Huit poses sont groupées sur la même pellicule. Les temps de pose varient avec la puissance de source utilisée, la nature et l'épaisseur de l'échantillon et la température. Leur durée est de 6 à 12 et même 18 heures. Les pellicules utilisées sont de marque KODAK Kodirex double-couche.

La figure 24 donne un exemple de cliché obtenu dans le cas du système NaCl-KCl (mélange à 29,75 % KCl).



Spectre de DEBYE et SCHERRER à 8 températures différentes

$t_8 = 599 \pm 1^{\circ}\text{C}$	$t_4 = 509,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$
$t_7 = 551 \pm 1^{\circ}\text{C}$	$t_3 = 463,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$
$t_6 = 524 \pm 1^{\circ}\text{C}$	$t_2 = 443,5 \pm 1^{\circ}\text{C}$
$t_5 = 519 \pm 1^{\circ}\text{C}$	$t_1 = \text{ordinaire}$

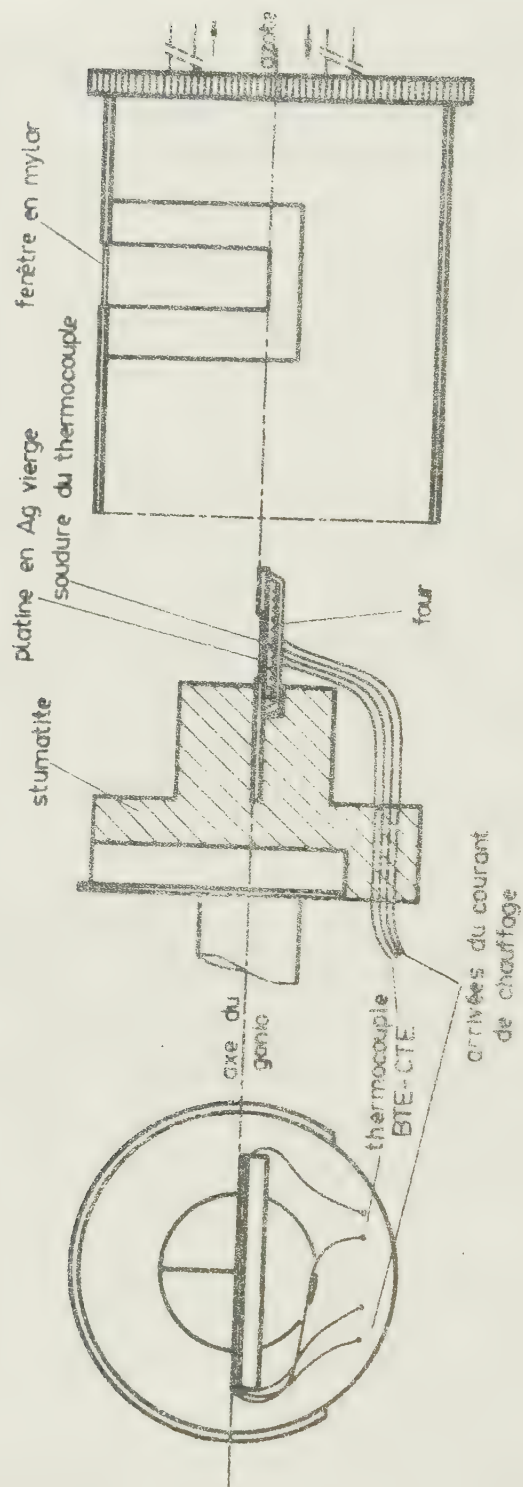
b - pour l'étude des systèmes hydroxyde-halogénure alcalin, il n'a pas été possible d'utiliser la même technique ; en effet, les tubes capillaires de silice sont attaqués par les mélanges alcalins. Nous avons essayé, sans succès, de confectionner les capillaires avec d'autres matériaux : graphite, alumine, clinquant de nickel. Finalement, nous avons adapté un four sur le goniomètre PHILIPS PW 1050 (figure 25).

La platine porte-échantillon est une plaquette d'argent vierge comportant un évidement parallélipipédique destiné à recevoir la poudre. Sous la platine, au centre de ce logement, est placée la soudure d'un thermocouple constitué de fils de 1/10 mm de diamètre, en alliage BTE et CTE. L'isolement électrique est assuré par des lamelles de mica. L'élément chauffant est bobiné sur une plaquette de mica ; il est maintenu contre la platine par une lame d'argent.

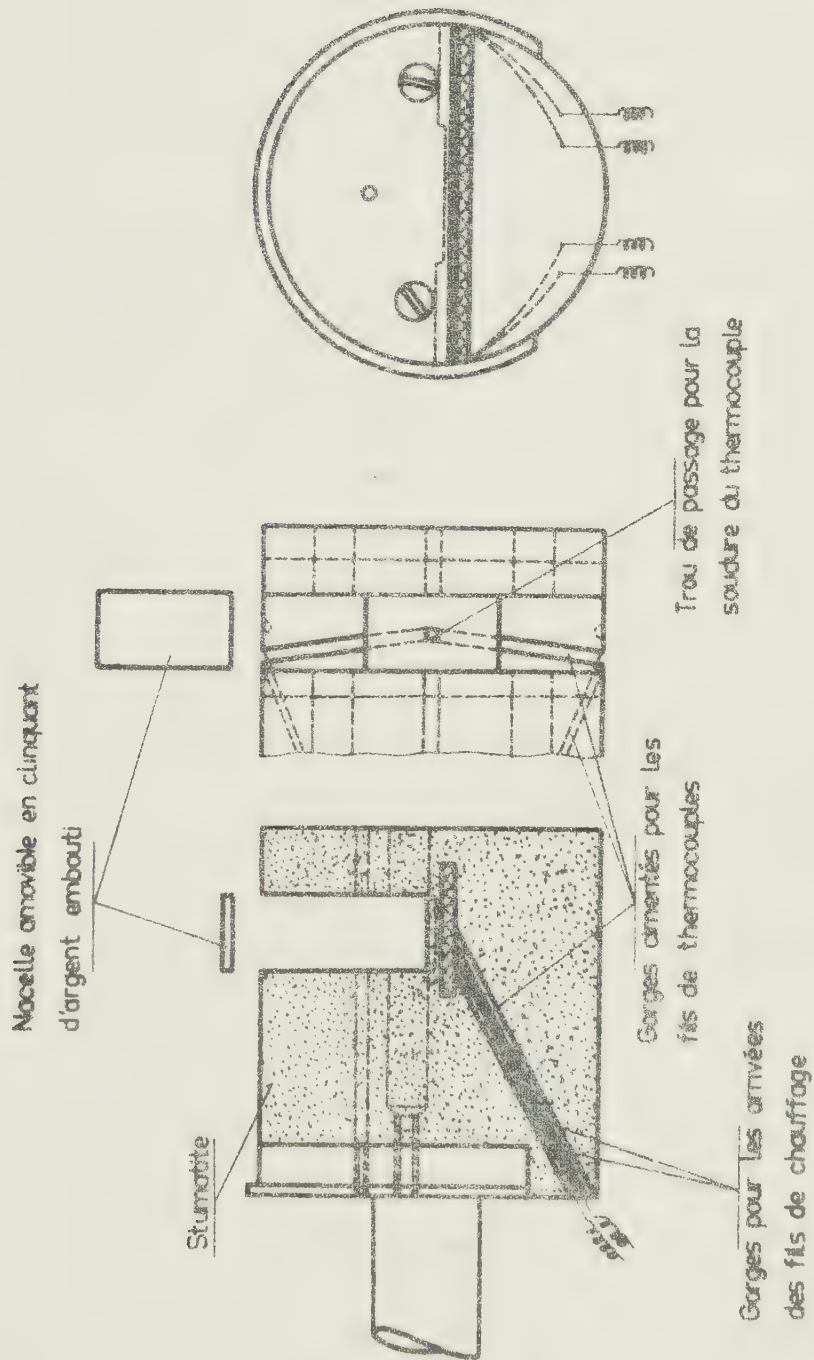
L'ensemble est fixé à un support réfractaire en "stumatite" solidaire de l'axe du goniomètre. La stumatite est une roche silico-alumineuse naturelle, exploitée par les Etablissements MERLIN-GERIN SLEP. Elle s'usine aisément à cru, puis, après cuisson, vers 1350°C, elle prend un aspect de porcelaine et devient très dure (7-8 mohs).

Un couvercle en acier inoxydable complète le tout. Il comporte une fenêtre obturée par une feuille de mylar adhésif et porte deux ajutages destinés à assurer un balayage d'azote.

L'ensemble est amovible, ce qui permet un remplissage en boîte à gants. Le refroidissement est assuré par une circulation d'air comprimé.



Four construit pour le
goniomètre PW 1050
(1ère version)



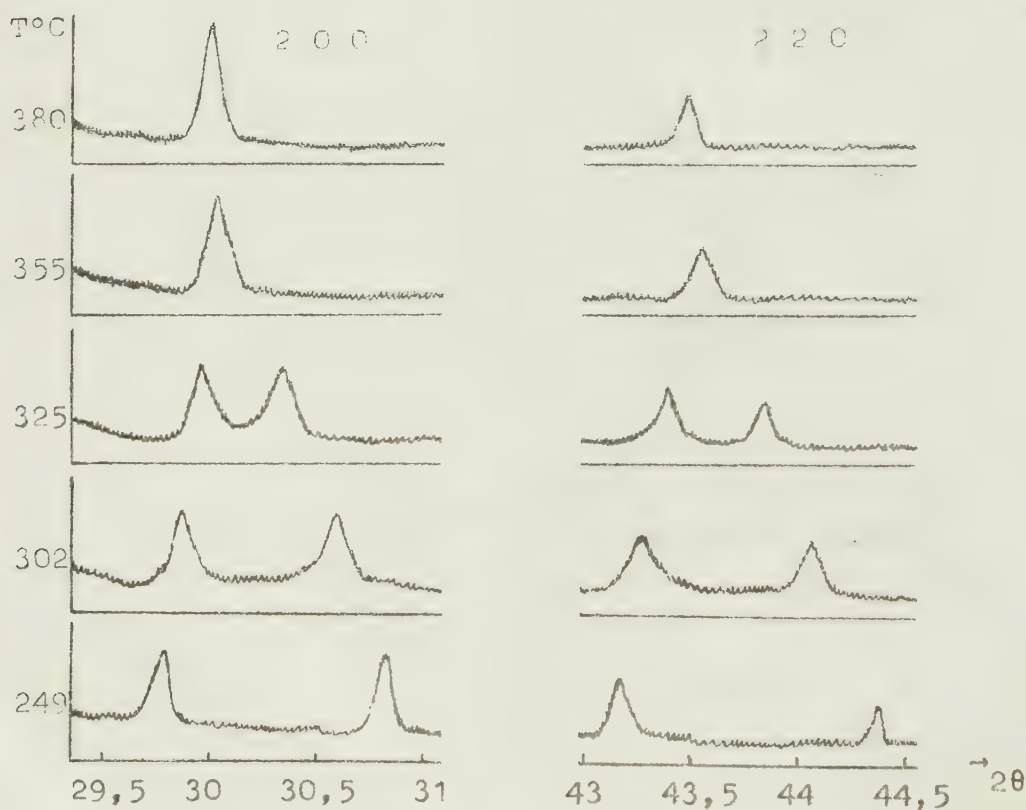
- Figure 26 -

Four construit pour le
goniomètre PW 1050
(2ème version)

Nous avons procédé à un étalonnage en température en notant les indications de 2 thermocouples. Des écarts assez importants ont été constatés et nous ont conduits à construire un nouveau modèle de four qui permet une meilleure homogénéité thermique de l'échantillon.

Dans cette deuxième version, l'élément chauffant est encastré dans le bloc massif de stumatite (figure 26). Ce bloc est traversé d'une profonde saignée au fond de laquelle est situé l'échantillon de poudre dans une nacelle en clinquant d'argent vierge. L'équilibre thermique est ainsi beaucoup mieux défini.

La figure 27 donne un exemple de spectres obtenus dans ce cas.



Système RbOH-RbF (mélange à 51,64 % RbF)

- Figure 27 -

C H A P I T R E I V

OBTENTION DE L'EQUILIBRE ENTRE PHASES
A L'ETAT SOLIDE

Il n'est pas facile d'obtenir l'équilibre du système lorsque les phases qui coexistent sont à l'état solide et le résultat des mesures dépend du traitement thermique et de sa durée.

Nous avons cherché, dans ce chapitre, à définir un mode opératoire sûr et commode.

I - RECHERCHE D'UN MODE OPERATOIRE

Cette étude a été effectuée sur le système NaCl-KCl.

Un échantillon de composition donnée est préalablement fondu et homogénéisé par agitation. Le mélange liquide est alors coulé dans une nacelle en argent et maintenu dans un excicateur à l'abri de l'humidité jusqu'à refroidissement complet. Il est ensuite broyé finement dans une boîte à gants. Un tube capillaire en silice est rempli de produit puis scellé.

Le phénomène de démixtion est alors étudié en examinant le spectre de rayons X en fonction de la température. On travaille successivement à température ascendante puis descendante.

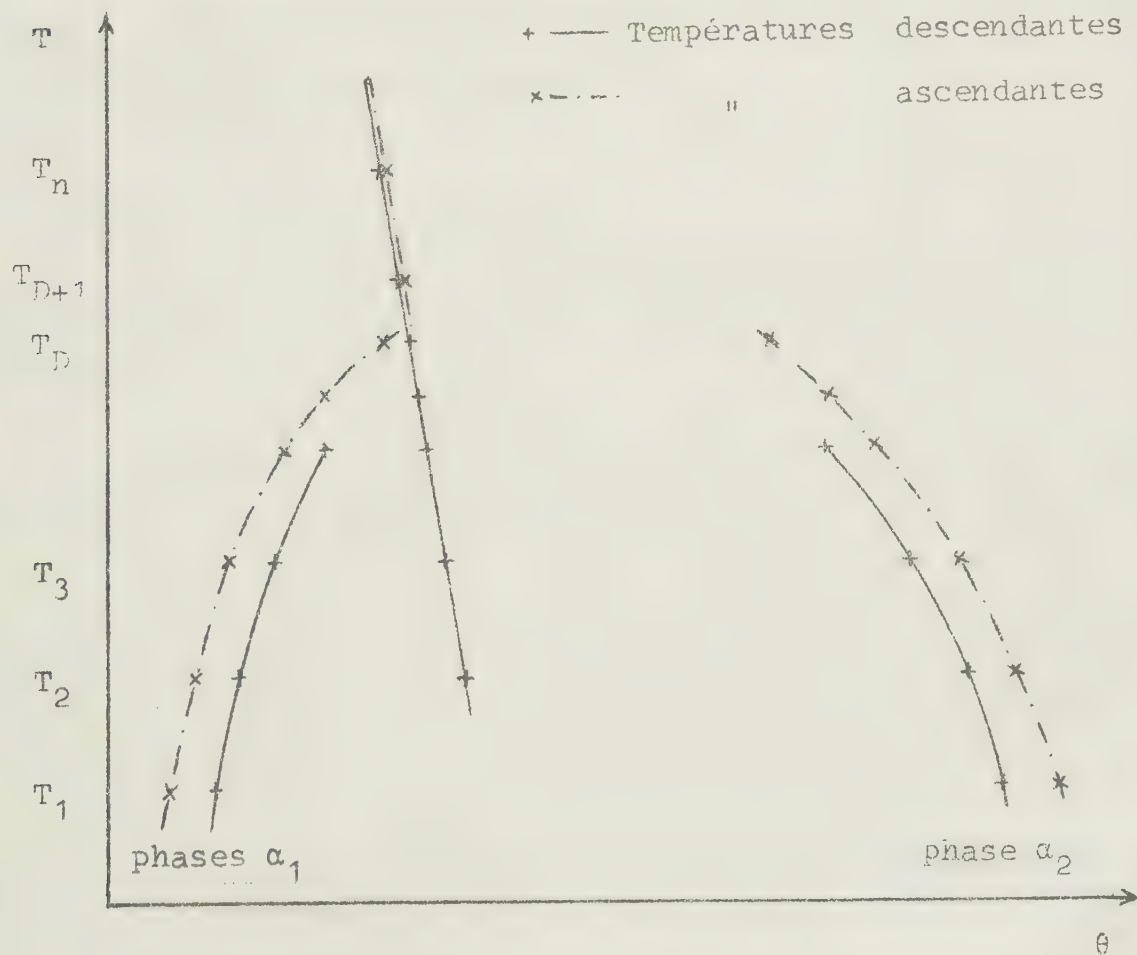
a - Etude à l'échauffement :

L'échantillon est maintenu pendant 12 heures, dont 6 heures de pose dans la chambre Rigaku-Denki, à une température T_1 suffisamment basse pour que le système soit biphasé (une étude préalable, à température constante, a montré que les raies du spectre ne se déplaçaient plus de façon sensible après ce traitement

On recommence, suivant le même processus à des températures de plus en plus élevées : $T_2, T_3 \dots T_D, T_{D+1} \dots T_n$ (où $T_{D+1} \dots T_n$ correspondent au domaine à une seule phase).

b - Etude à température descendante :

On repart, en sens inverse, en opérant toujours de la même manière depuis la température T_n jusqu'à T_1 . On trace sur un même diagramme les courbes $T = f(\theta)$ obtenues pour le même mélange, à l'échauffement et au refroidissement (figure 28).

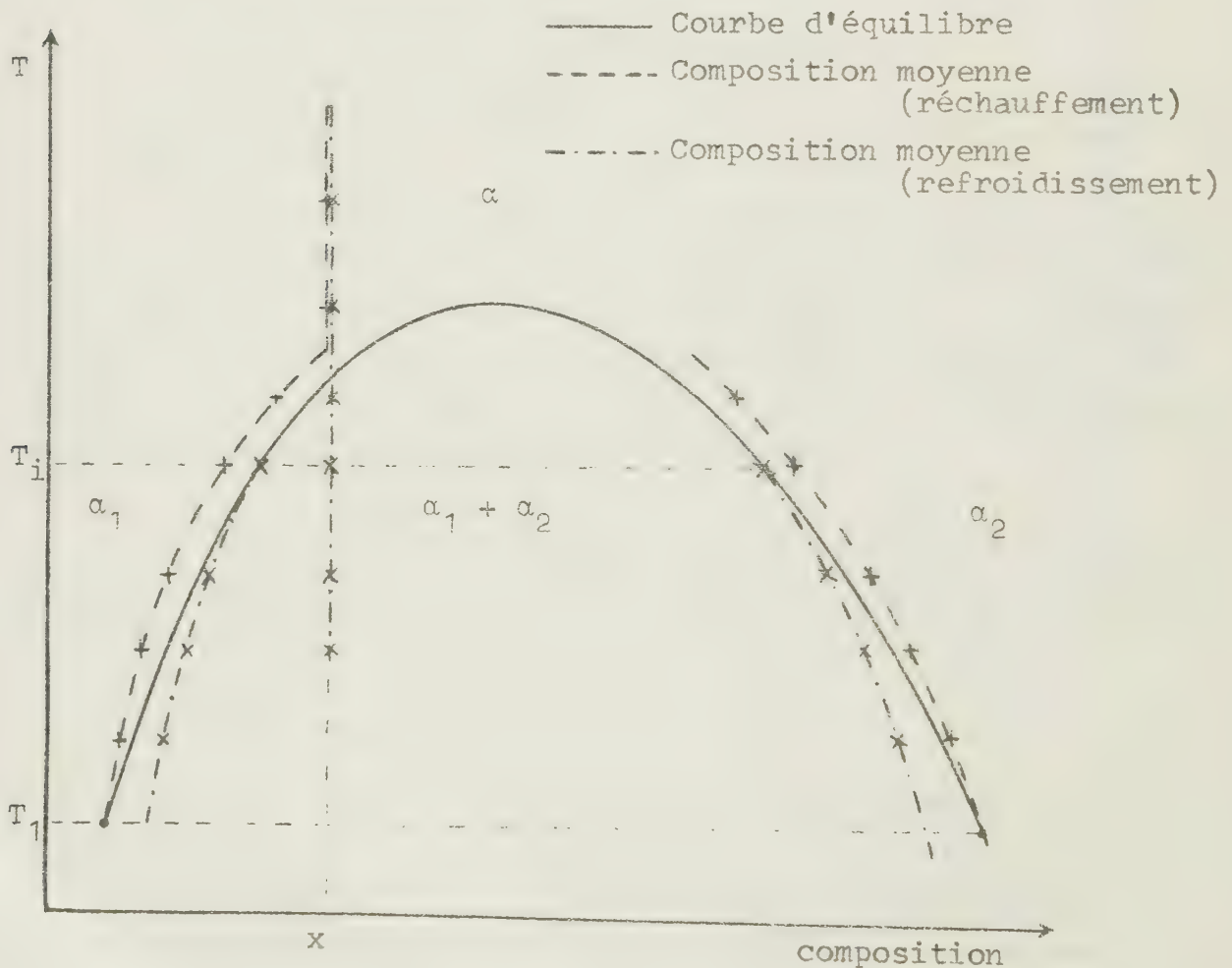


- Figure 28 -

c - Constatations expérimentales :

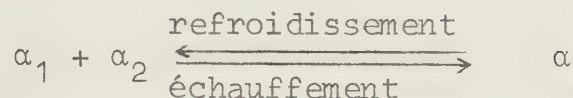
On observe des différences très marquées, suivant le mode opératoire :

- Les points expérimentaux ne se superposent pas sauf dans le domaine de la phase hypercritique. Les valeurs relatives des angles θ montrent que, dans un diagramme température - composition (figure 29) le domaine de démixtion obtenu à température descendante est moins étendu que celui observé à température croissante.



- Figure 29 -

- Le changement de phase :



où α est la phase hypercritique, s'observe bien au réchauffement.

Au refroidissement, α se manifeste bien au-dessous de la température de changement de phase et on note un retard important à l'apparition des phases conjuguées α_1 et α_2 ; en raison de ce retard, il n'est pas facile de définir avec précision par extrapolation des courbes la température où la démixtion cesse.

Une méthode par échauffement doit donc être utilisée pour l'étude du domaine de démixtion.

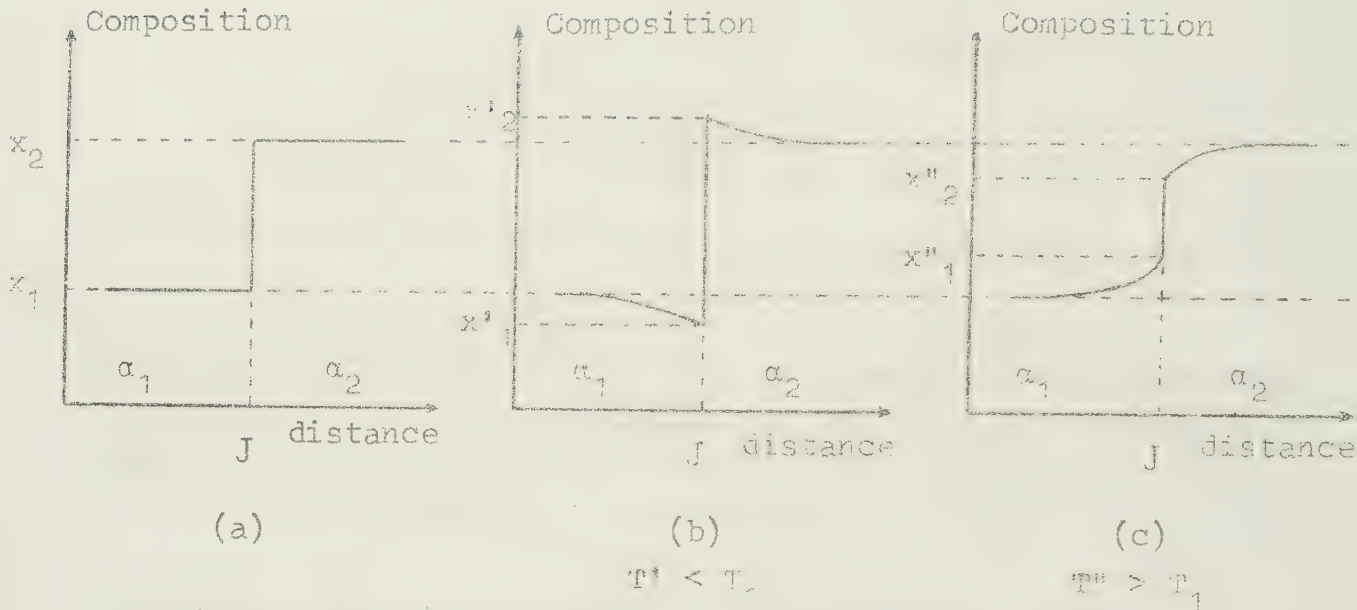
d - Interprétation des phénomènes :

Les observations expérimentales peuvent s'interpréter qualitativement de façon simple en considérant la nature des phénomènes qui interviennent.

Au cours du réchauffement, les modifications de concentration des phases sont dûes à une diffusion des ions Na^+ et K^+ .

Si, à une température T_1 , deux phases en équilibre coexistent, les grains ont une composition uniforme (figures 30 a et 31). De part et d'autre du joint de grain, on a une composition x_1 pour α_1 ou x_2 pour α_2 .

Lorsqu'on modifie la température, l'équilibre entre phases n'est plus réalisé qu'à la surface des grains, en raison des faibles



J : position du joint de grain

Variation de la composition des phases
à partir du joint de grain

- Figure 30 -

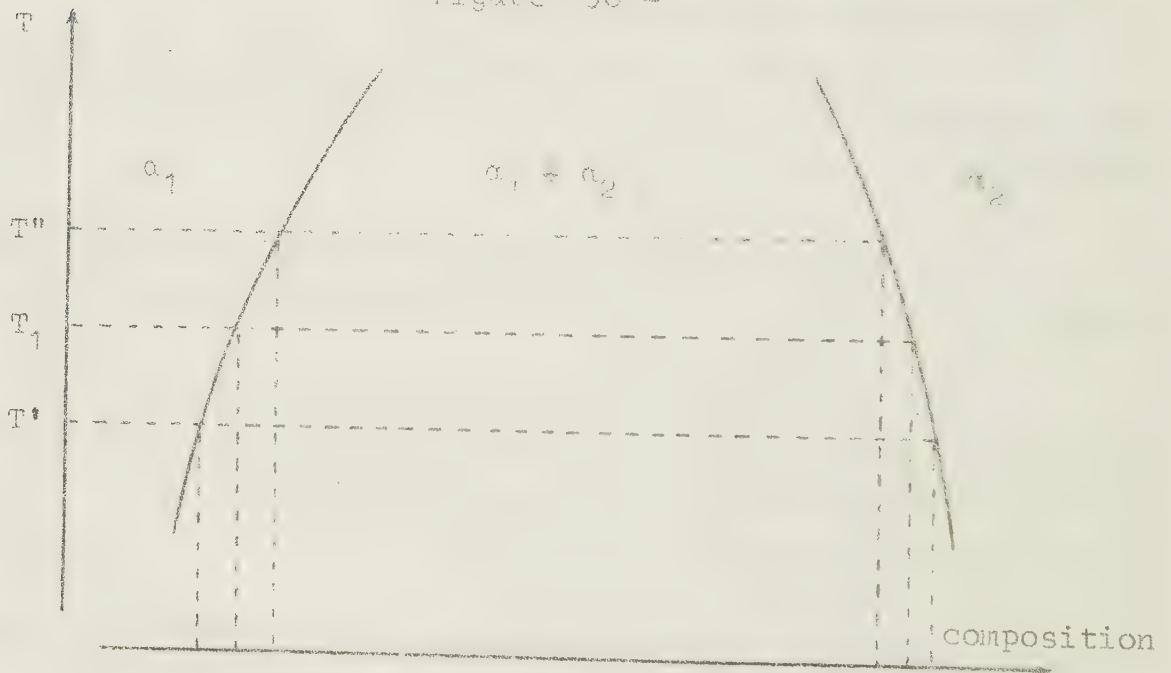


Diagramme d'équilibre

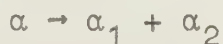
- Figure 31 -

vitesse de diffusion à l'état solide. La composition des grains n'est plus homogène et varie depuis le "cœur" jusqu'à la "peau" (figures 30 b et c et 31). Il en résulte que la composition moyenne des phases α_1 et α_2 s'écarte de celles à l'équilibre.

Au refroidissement, les mécanismes sont plus complexes si, à la température de départ, le système est monophasé. En effet, quand la démixtion se produit, un phénomène de nucléation se superpose à la diffusion.

La germination d'une phase cristalline nécessite une certaine énergie d'activation ; il en résulte un retard plus ou moins important à l'apparition des phases nouvelles (figure 28, diagramme au refroidissement).

Dans le cas du système NaCl-KCl, il semble que la réaction :

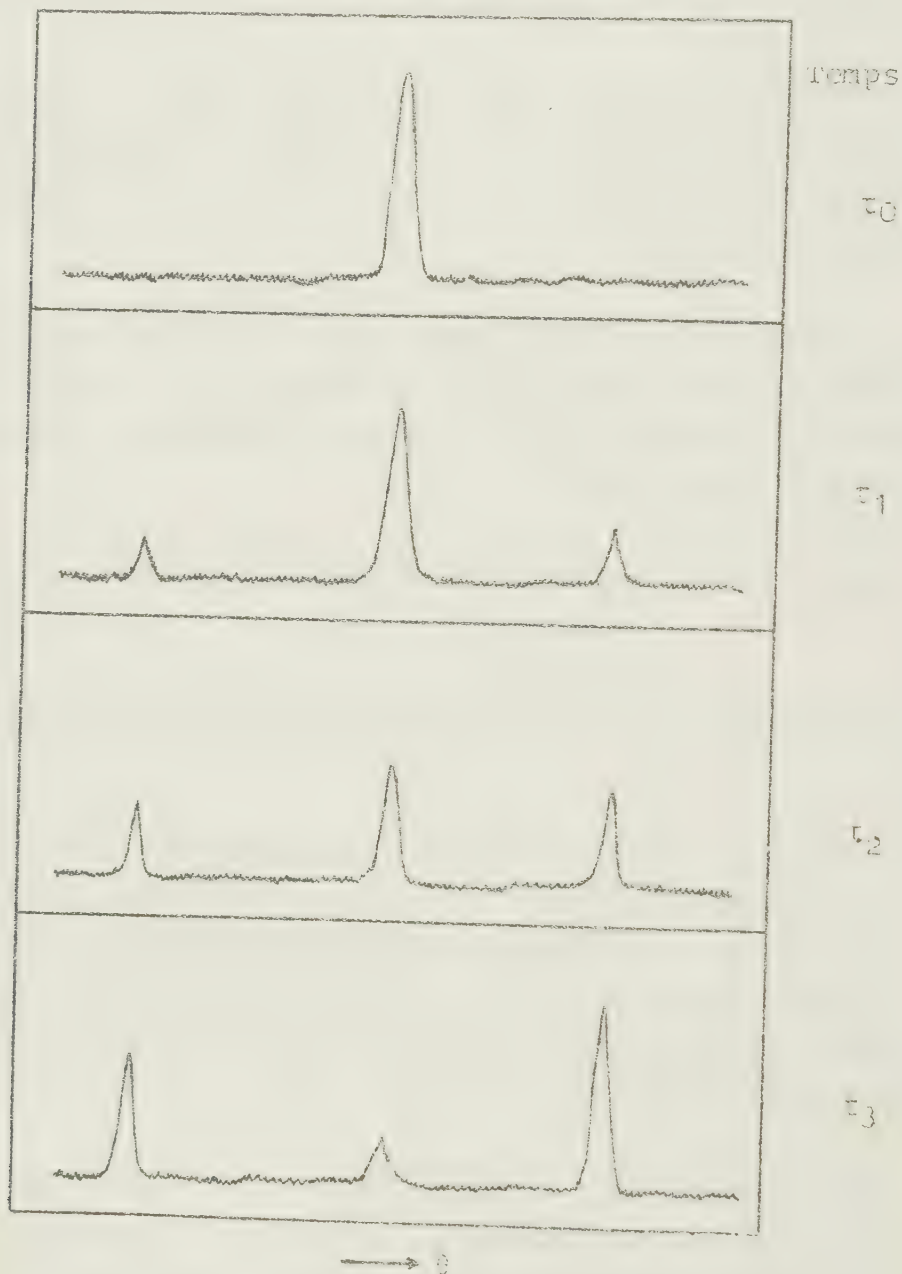


est un phénomène de germination sans croissance apparente des germes.

En effet, NGUYEN-BA-CHANH (68) a étudié la cinétique de la démixtion des solutions solides $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{Cl}$. Il procède de la façon suivante : des mélanges de composition donnée sont homogénéisés, broyés, tamisés à froid (aux dimensions 40μ - 50μ) et pastillés sous une pression de 6 T/cm^2 afin d'obtenir des conditions expérimentales reproductibles.

Les mélanges sont ensuite chauffés à une température T_i supérieure à celle de démixtion T_D . Au bout d'un temps suffisamment long, la température est ramenée brutalement à une valeur T_f , inférieure à T_D . L'échantillon est maintenu un certain temps t à T_f ;

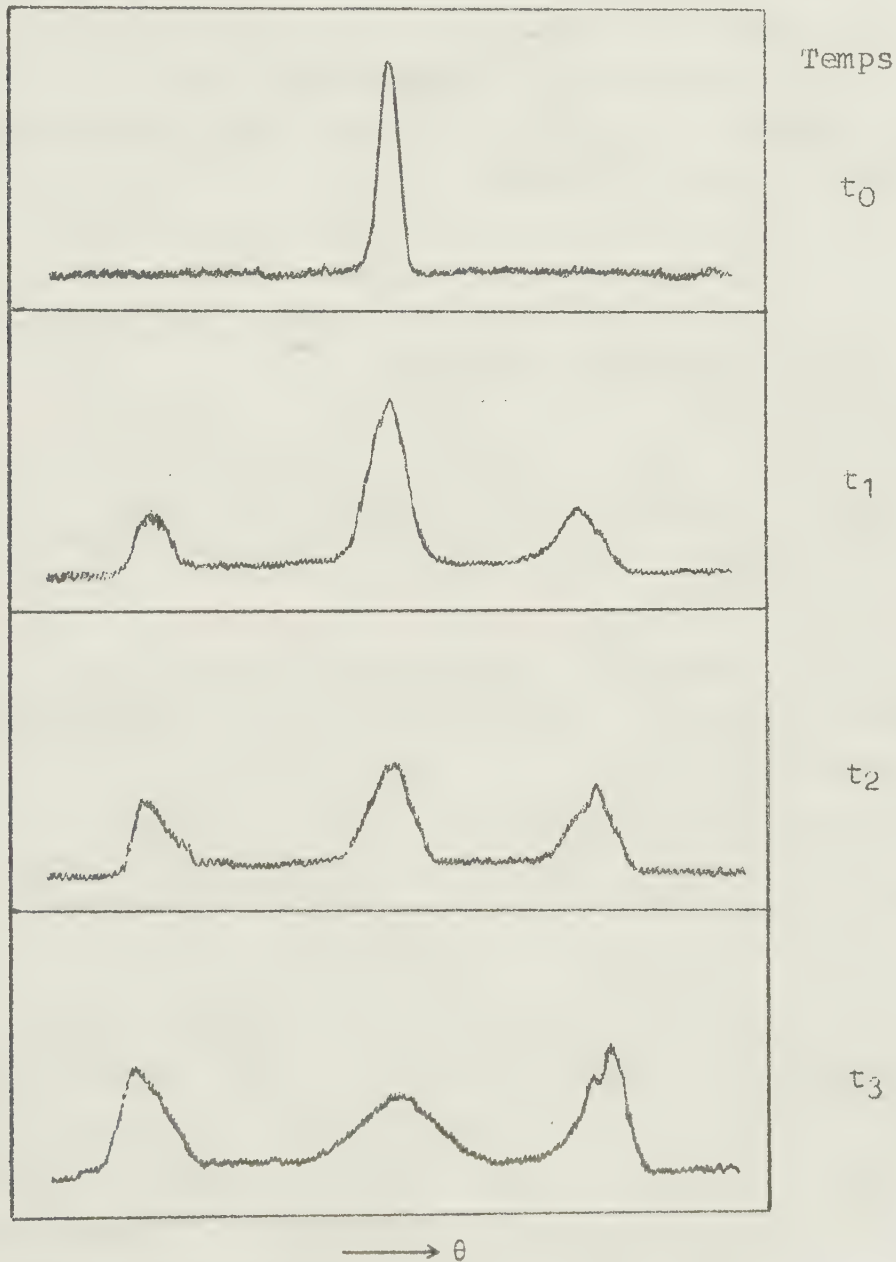
il est trempé dans l'air liquide, broyé à nouveau et le spectre de RX est établi . L'évolution de ce spectre en fonction du temps t , pour des échantillons de même composition, présente l'aspect suivant :



- Figure 32 -

Cela permet de définir, en fonction du temps, une cinétique de transformation $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ en évaluant les variations des intensités relatives des raies.

La composition des phases qui apparaissent ne varie pas au cours du temps. S'il n'en était pas ainsi, on observerait un élargissement des raies (dû au phénomène de diffusion) et un déplacement du maximum (figure 33).



- Figure 33 -

Si on abaisse la température une fois l'équilibre obtenu à température T_f , les phases évolueront suivant le même processus qu'au réchauffement, c'est à dire par mécanisme de double diffusion :



En résumé, l'étude du domaine de démixtion doit être effectuée en augmentant la température d'une mesure à l'autre. Cependant, le fait que les courbes $T = f(\theta)$, figure 28, ou $T = f(x)$, figure 29, obtenues au refroidissement et au réchauffement ne se superposent pas, montre que l'équilibre de diffusion n'est pas réalisé et il faut rechercher un traitement thermique permettant d'obtenir cet équilibre.

II - TRAITEMENT THERMIQUE

Dans le cas des systèmes hydroxyde-halogénure, les phénomènes observés sont plus complexes que dans le cas du binaire NaCl-KCl ; en effet :

. le domaine de démixtion est, comme nous l'avons vu, tronqué vers le bas par un eutectoïde et un nouveau changement de phase se manifeste :



où β représente la variété stable à basse température de l'hydroxyde.

. NaCl-KCl est un système à "cations", tandis que les binaires MOH-MX sont des systèmes à "anions", c'est à dire que dans le premier cas la formation d'une solution solide met en jeu une double diffusion réciproque des cations, tandis que dans le second cas, ce sont les anions qui diffusent. Or, une étude empirique de NGUYEN-BA-CHANH (53) montre que : "à granulométrie égale et pour une même température de réactions, les mélanges à "cations" atteignent beaucoup plus rapidement leurs états d'équilibre que les mélanges à "anions".

. Dans le système NaCl-KCl, le maximum critique se situe vers 500°C alors que pour MOH-MX, il est compris entre 300 et 400°C, c'est à dire dans un domaine de température où les vitesses de diffusion sont beaucoup plus petites.

Il en résulte qu'un traitement thermique valable pour le binaire NaCl-KCl ne serait pas nécessairement applicable aux systèmes à hydroxydes, c'est pourquoi les traitements thermiques ont été définis directement sur les mélanges hydroxydes-halogénure étudiés.

Deux modes opératoires ont été utilisés. Dans tous les cas, un traitement préalable consiste, comme pour NaCl-KCl, à fondre le mélange, à l'homogénéiser par agitation, puis à refroidir brutalement jusqu'à la température ordinaire.

a - 1ère technique

Après broyage, l'échantillon est porté à la température T_1 comprise entre T_E et T_D où T_E est la température eutectoïde et T_D , celle de démixtion pour le mélange étudié.

On laisse l'échantillon en recuit pendant un certain temps variable suivant la valeur de la température T_1 , la nature du système ou la composition du mélange. Cette durée est, en général, de 3 à 6 semaines. Dans quelques cas particuliers, elle a été de 8 semaines.

Pendant cette période, on effectue des spectres de contrôle. Ces derniers présentent toujours des raies parasites correspondant à une phase riche en halogénure, ce qui s'explique

facilement, si on remarque qu'à la température ordinaire, le mélange est constitué d'hydroxyde β et d'une solution solide très riche en halogénure.

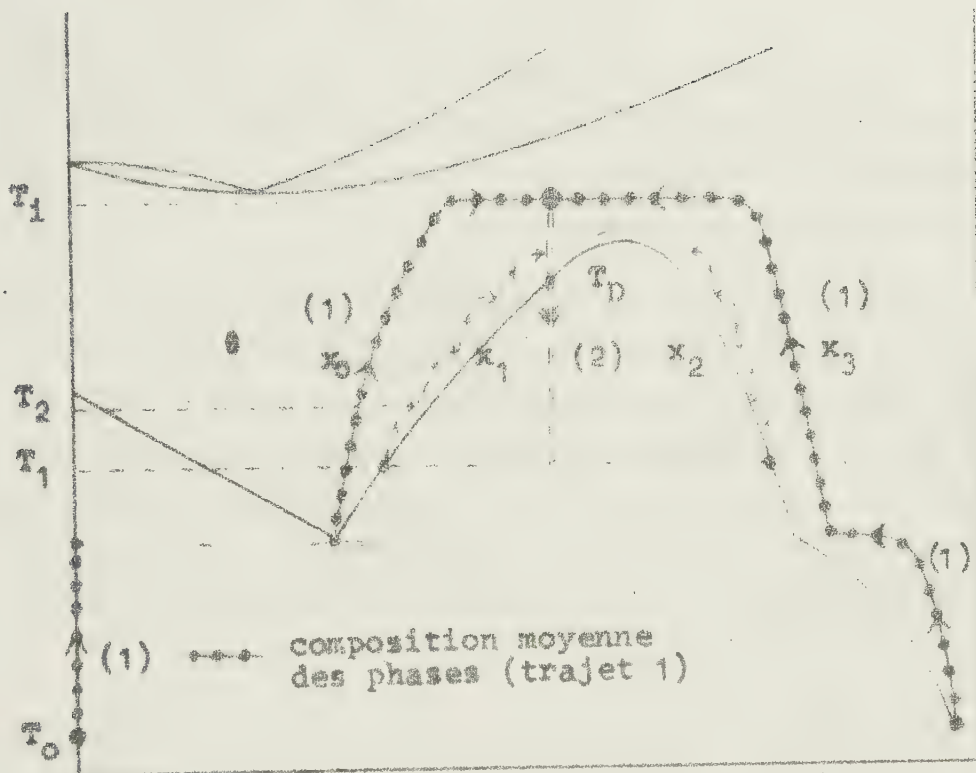
Au cours du temps, on observe une diminution progressive de l'intensité des raies parasites mais sans disparition complète, en même temps que les raies des phases conjuguées α_1 et α_2 augmentent en intensité mais s'élargissent.

Cet élargissement des raies peut être attribué à la composition hétérogène des grains, hétérogénéité d'autant plus grande que les grains sont plus gros, d'où la nécessité de combattre le grossissement des grains.

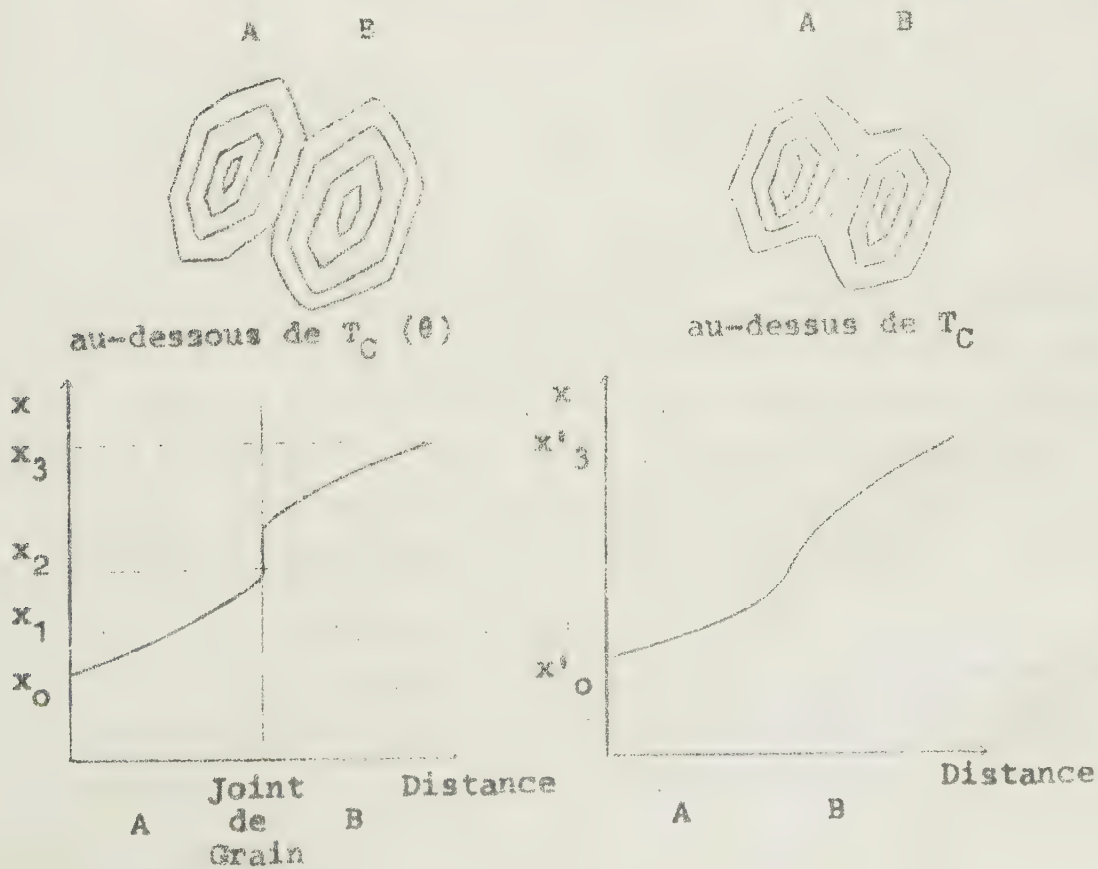
b - 2ème technique

La détermination de la température de fin de démixtion est réalisée en deux temps. D'abord, une mesure de dégrossissage destinée à définir une température approximative T'_D , puis une mesure plus fine permettant une meilleure approximation.

On part d'un échantillon à température T_0 , les phases en équilibre sont MOH_β , stable à basse température et une solution solide riche en MX. L'échantillon est alors chauffé jusqu'à la température T_1 . Au cours du chauffage, (figure 34, trajet 1) et jusqu'à la température eutectoïde, les phases en présence sont MOH_β et une solution solide hétérogène. A cette température, MOH_β disparaît et réagit sur la solution solide riche en halogénure pour donner naissance à une solution solide dont la composition est celle de l'eutectoïde. Au-dessus et jusqu'au point critique, on a deux solutions solides hétérogènes. Au-delà de T_C , on observe une solution solide hétérogène où les différents grains, quoique de composition globale différente ont même composition superficielle.



- Figure 34 -



On laisse recuire pendant un temps suffisant pour que l'équilibre s'établisse. Au bout d'une semaine environ, les raies parasites ont disparu, ou plus exactement, on ne peut plus les distinguer du fond continu.

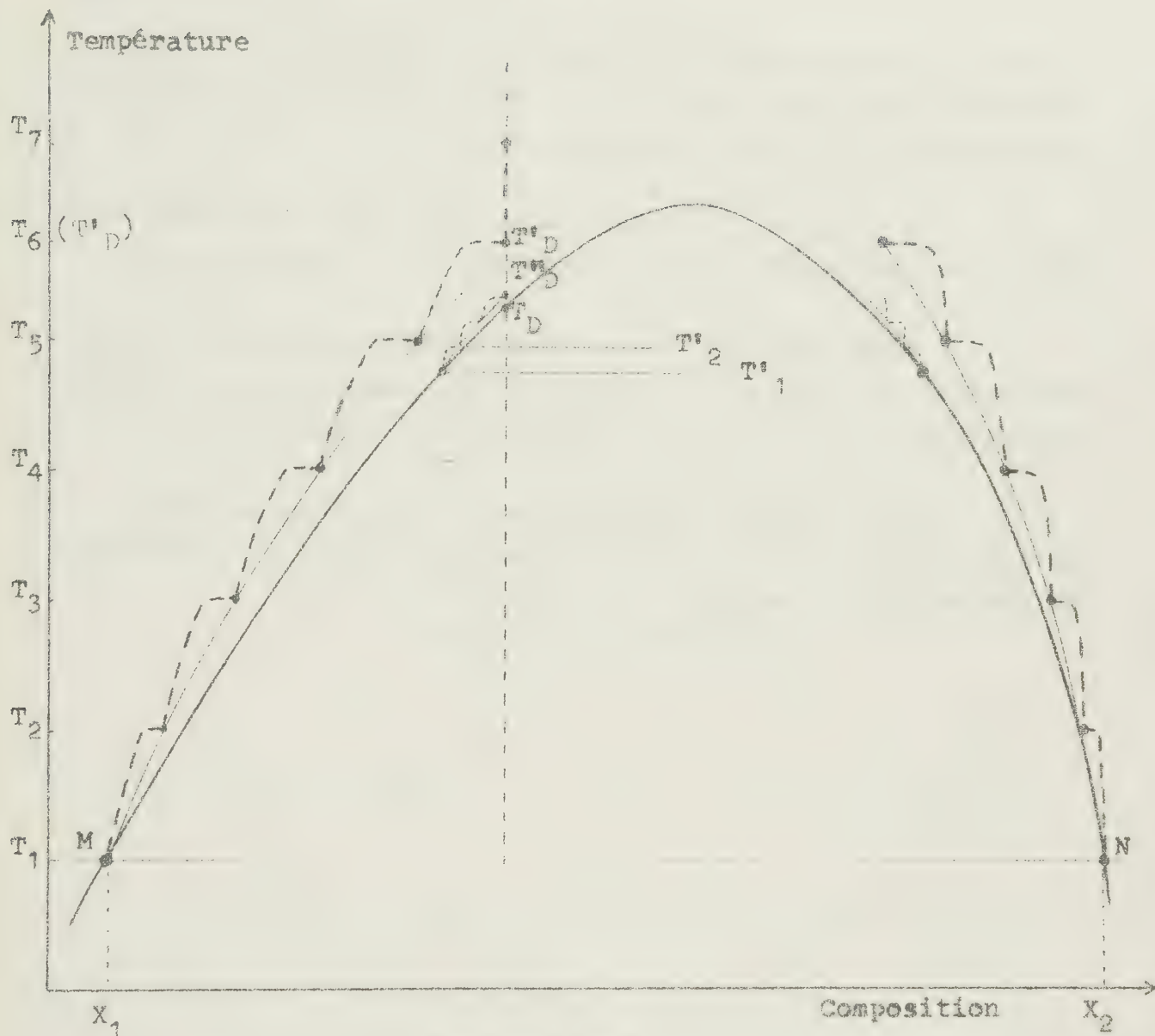
Le mélange est alors refroidi jusqu'à la température T_1 (Trajet 2) et on laisse l'équilibre s'établir. La durée du traitement est de 15 jours environ. Comme nous l'avons vu pages 61 et 62, les phases en présence sont les solutions solides conjuguées. Il faut remarquer que l'équilibre s'obtient plus vite si les grains sont petits, c'est pourquoi ce traitement est entrecoupé de trempes à l'air liquide et de broyages suivis de réchauffements jusqu'à T_1 .

On enregistre le spectre, puis on remonte la température jusqu'à T_2 ($T_2 \neq T_1 + 10^\circ\text{C}$). On recommence le même traitement, on enregistre le spectre, on élève la température jusqu'à T_3 ($T_3 \neq T_2 + 10^\circ\text{C}$) et ainsi de suite (figure 35).

On note la position des raies homologues aux températures $T_1, T_2, T_3 \dots$ ce qui permet de définir une température de fin de démixtion apparente T'_D .

T'_D est différent de T_D , température réelle de fin de démixtion ; en effet, à la température T_1 , les phases en présence sont les solutions solides conjuguées, mais il n'en est plus de même aux températures $T_2, T_3 \dots$, l'équilibre s'établissant par un processus de diffusion, très lent, et les phases obtenues étant des solutions solides hétérogènes dont seulement la surface des grains correspond à la composition des phases conjuguées.

Il en résulte que T'_D est supérieur à T_D . C'est pourquoi, on recommence une série complète de mesures, mais en portant T_1 située à 10°C environ au-dessous de T'_D , les températures



Les courbes sont tracées pour les températures $T_1, T_2, T_3, \dots$ par la même méthode. On choisit ainsi la température T'_1 , très voisine de la température T_1 correspondant à la fusion.

Il faut remarquer qu'un traitement thermique d'une durée insuffisante à la température T_1 laisse subsister sur les spectres des raies relatives à la solution solide de départ. De même, la trempe

à l'air liquide suivie d'un recuit à la température T_1 fait apparaître des raies parasites de faible intensité mais qui disparaissent au bout de quelques jours.

A l'usage, le second mode opératoire s'est révélé être celui qui conduisait aux résultats les plus corrects.

Nous avons pu ainsi obtenir des spectres de qualité suffisante pour mesurer la position des raies avec une précision variant de $\pm 10^{-2}$ à $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ degré (2θ) suivant les cas.

Ceci conduit à une précision dans la mesure des températures de fin de démixtion variable selon les diagrammes et les mélanges considérés entre $\pm 2^\circ\text{C}$ et $\pm 5^\circ\text{C}$.

C H A P I T R E V

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - SYSTEME NaCl-KCl

Six mélanges de composition : 29,9 % ; 55,5 % ; 66,1 % ; 75,0 % ; 80,0 % et 85,3 % (en NaCl) ont été étudiés. Les résultats sont présentés dans la figure 36 et le tableau VI en même temps que ceux de NGUYEN-BA-CHANH obtenus par trempe.

Les figures 37 et 38 donnent à titre d'exemple les courbes $2\theta = f(T)$ obtenues pour 75,0 et 55,5 mole % NaCl. Les coordonnées du point critique de démixtion trouvées au cours de ce travail sont :

$$\begin{array}{l} 75 \pm 2 \text{ mole \% NaCl} \\ 520 \pm 3^{\circ}\text{C} \end{array}$$

Nos résultats diffèrent légèrement des valeurs indiquées par NGUYEN-BA-CHANH (68) :

$$\begin{array}{l} 69,5 \text{ mole \% NaCl}^* \\ 500 \pm 5^{\circ}\text{C} \end{array}$$

* La composition a été obtenue par ce dernier à partir de celles des solutions solides conjuguées en utilisant une "règle d'homothétie".

Partant de la réciprocité des transferts entre ions intervenant dans la double diffusion, NGUYEN-BA-CHANH suppose que la démixtion s'effectue, pour un mélange ayant la composition critique, sans déplacement du joint de grain, c'est à dire, sans variation de nombre total de moles de chacune des phases en équilibre.

Il en déduit une règle qui lie les fractions molaires des solutions solides conjuguées S_1 et S_2 à la concentration critique x_m . Cette loi s'apparente à celle des "diamètres rectilignes" de CAILLETET et MATHIAS. Elle se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{x_A}{x'_B} = \frac{x_m}{1-x_m} = \text{cte}$$

et doit être considérée comme une loi empirique. Elle permet, à partir de la détermination expérimentale de x_A (fraction molaire de A dans S_1) et de x'_B (fraction molaire de B dans S_2) de calculer la composition du maximum critique.

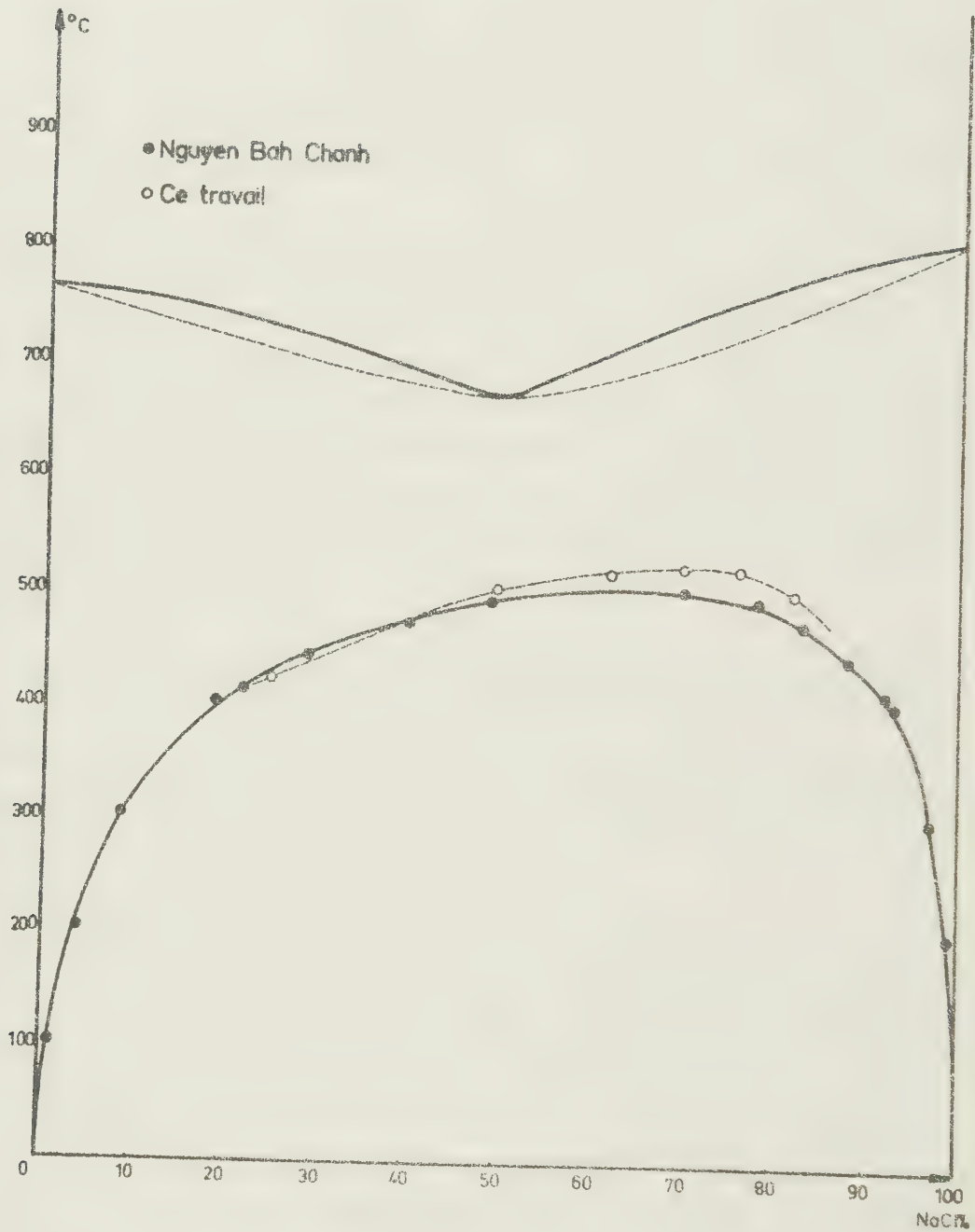
Comparaison des résultats

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont tout à fait comparables dans la zone du point critique.

- L'étude des spectres en fonction de la température permet une détermination directe du domaine de démixtion et du maximum. Elle ne nécessite ni calcul ni correction.

La brisure, sur la courbe $T = f(\theta)$ (figure 39) qui se produit au changement de zone est particulièrement nette au voisinage du point critique où la composition des phases conjuguées varie très vite avec la température.

Les coordonnées des points définissant la limite du domaine de démixtion sont alors définies avec une très bonne



Système binaire NaCl-KCl
Diagramme des équilibres
liquide $\rightleftharpoons$ solide et solide $\rightleftharpoons$ solide

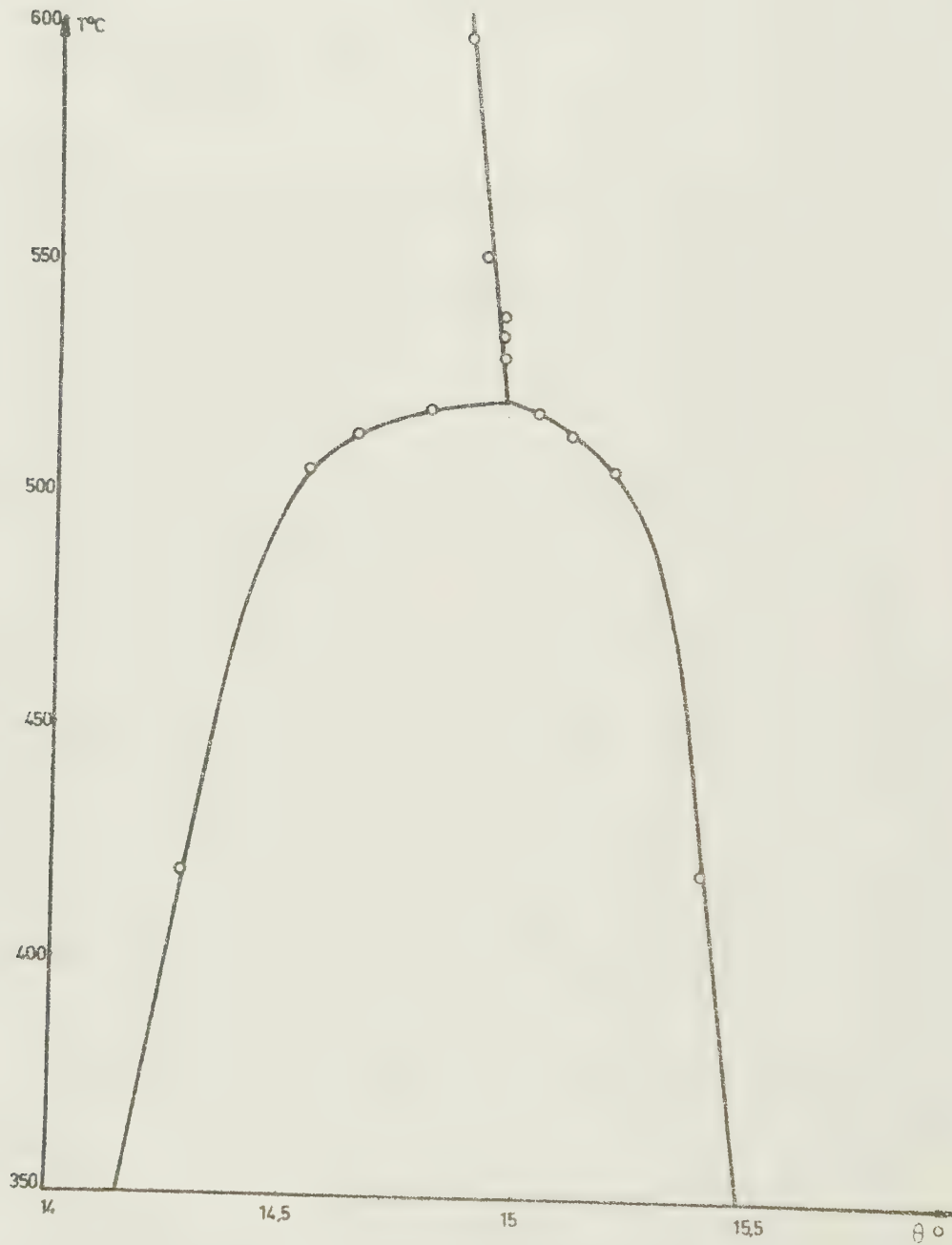
TABLEAU VI

Coordonnées des points expérimentaux définissant les limites
de la zone de démixtion du système binaire NaCl-KCl

T ^o C	Solution solide α_1		Solution solide α_2		auteur
	% molaire NaCl	% pondéral NaCl	% molaire NaCl	% pondéral NaCl	
325	10,0	8,0	95,0	93,6	a
350	12,5	11,1	94,5	93,0	"
375	15,0	12,15	93,5	92,0	"
400	18,5	15,1	92,0	90,0	"
420	29,9	15,13			b
425	23,0	19,0	90,0	87,5	a
450	29,5	24,7	87,0	84,0	"
475	40,0	34,4	82,5	78,7	"
500	55,5	49,45	85,3	81,99	b
513	66,1	60,45			"
519			80,0	75,87	"
520	75,0	70,25			"

a - NGUYEN-BA-CHANH

b - Ce travail

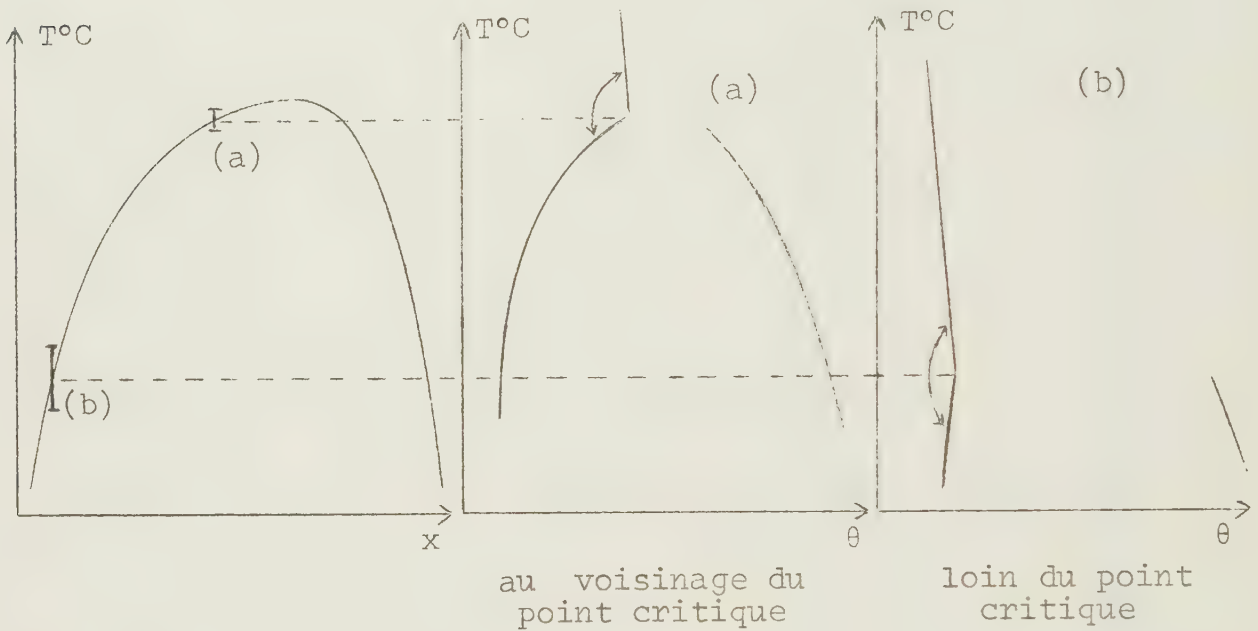


Système NaCl-KCl (75 % NaCl)
Variation avec la température de l'angle de Bragg
des raies 200 (concentration critique).



Système NaCl-KCl (55,5 % NaCl)
Variation avec la température de l'angle de Bragg
des raies 200 (concentration différente de celle du
point critique).

précision (a). Par contre, la brisure est difficile à définir lorsque la concentration des phases en équilibre varie peu avec la température (b). La précision en température devient moins bonne.



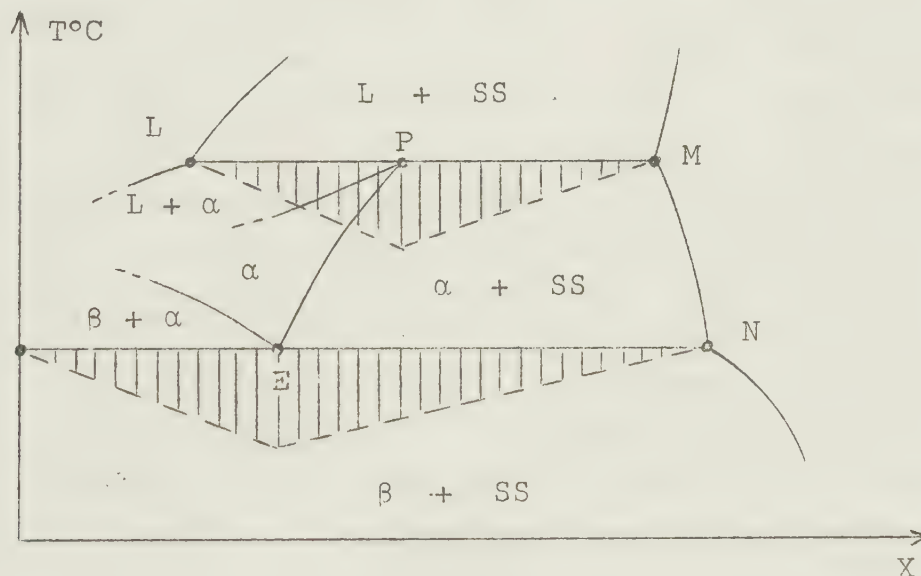
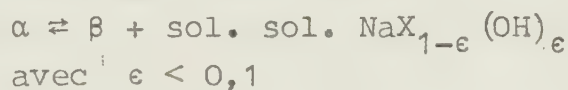
- Figure 39 -

- La méthode par trempe est d'un emploi plus commode du point de vue expérimental et, dans la mesure où elle ne perturbe pas l'équilibre, son emploi conduit à des résultats plus précis lorsque la température est très différente de celle du point critique. Elle donne cependant de moins bons résultats au voisinage du maximum du domaine et, dans tous les cas, on ne peut jamais affirmer qu'elle n'entraîne aucun déplacement incontrôlable de l'équilibre.

II - SYSTEMES MOH-MX

L'étude a été limitée aux binaires pour lesquels une zone étendue de cristaux mixtes se manifeste.

Les systèmes comportant le cation Li^+ ne présentent aucun domaine de solution solide. Dans le cas des binaires relatifs aux sels de sodium, la zone de démixtion est tronquée vers le haut par le fuseau des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide et donne un palier péricitectique ; vers le bas par l'eutectoïde :



Les points E, N sont déterminés facilement par l'étude du diagramme de TAMMANN de l'eutectoïde ; il en est de même des points P et M du palier péricitectique. P. et M peuvent en outre être obtenus par des mesures de solubilité avec addition d'une impureté radioactive effectuées de part et d'autre du palier péricitectique.

Dans ces conditions, le domaine de démixtion est bien délimité et les mesures radiocristallographiques n'apportent que peu de renseignements complémentaires.

Systèmes relatifs aux sels de potassium, rubidium et caesium.

A - Les corps purs

L'étude des équilibres dans le solide nécessitait la connaissance de certains renseignements cristallographiques concernant les phases pures réagissant à l'état solide pour donner des cristaux mixtes. Nous les avons rassemblés dans le tableau VII qui reprend et complète les données du tableau V. Les structures, pour la plupart, étaient connues et publiées dans la bibliographie (41). Certaines, par contre, ont dû être établies ; nous avons alors indexé les diagrammes de poudre en procédant par analogie avec des corps très voisins déjà connus. C'est le cas de RbF , RbOH_α et CsOH_α (ces deux derniers ont été établis à $300 \pm 2^\circ\text{C}$) (tableaux VIII, IX et X). Les extinctions observées laissent prévoir pour ces corps un groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (pour les raies h,k,l , on observe $h+k$, $k+l$, $(l+h)$ pairs ; pour h,h,l , $(l+h)$ pair ; pour o,k,l , k et l pairs). Ceci est en bon accord avec les renseignements bibliographiques concernant les halo-génures alcalins et les hydroxydes α .

TABLEAU VII

	O^{2-} $r \# 1,55 \text{ \AA}$	F^{-} $r \# 1,53 \text{ \AA}$	Cl^{-} $r \# 1,81 \text{ \AA}$
Li^{+} $r \# 0,68 \text{ \AA}$	tetragonal SG $P4/mmm$ $a_0 = 3,556 \text{ \AA}$ $c_0 = 4,343 \text{ \AA}$ $Z = 1,221$ $Z = 2$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 4,0270 \text{ \AA}$ $Z = 4$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 5,1396 \text{ \AA}$ $Z = 4$
α Na^{+} $r \# 0,97 \text{ \AA}$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 5,01 \text{ \AA}$ $Z = 4$ orthorhombique SG $a_0 = 3,397 \text{ \AA}$ $b_0 = 11,32 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,392 \text{ \AA}$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 4,004 \text{ \AA}$ $Z = 4$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 5,0402 \text{ \AA}$ $Z = 4$
α K^{+} $r \# 1,33 \text{ \AA}$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 5,79 \text{ \AA}$ $Z = 4$ orthorhombique SG $a_0 = 3,95 \text{ \AA}$ $b_0 = 11,4 \text{ \AA}$ $c_0 = 4,03 \text{ \AA}$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 5,547 \text{ \AA}$ $Z = 4$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 6,2031 \text{ \AA}$ $Z = 4$
α Rb^{+} $r \# 1,47 \text{ \AA}$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 6,00 \text{ \AA}$ $Z = 4$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 5,550 \text{ \AA}$ $Z = 4$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 5,5810 \text{ \AA}$ $Z = 4$
α Cs^{+} $r \# 1,67 \text{ \AA}$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 6,43 \text{ \AA}$ $Z = 4$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 6,008 \text{ \AA}$ $Z = 4$	C.f.c. SG $Fm\bar{3}m$ $a_0 = 7,094 \text{ \AA}$ $Z = 4$ C. $Pm\bar{3}m$ $a_0 = 4,1230 \text{ \AA}$ $Z = 1$

TABLEAU VIII

Spectre de poudre

RbF

d _{obs}	d _{calc.}	I	h k l
3,25	3,262	TF	1 1 1
2,81	2,825	TF	2 0 0
1,99	1,998	F	2 2 0
1,70	1,704	F	3 1 1
1,63	1,631	m	2 2 2
1,411	1,412 ₅	tf	4 0 0
1,296	1,296	m	3 3 1
1,263	1,263	m	4 2 0
1,155	1,153	f	4 2 2
1,087	1,087	f	5 1 1
0,955	0,955	f	5 3 1
0,941 ₄	0,941 ₇	f	6 0 0
0,893 ₅	0,893 ₄	tf	6 2 0
0,851 ₆	0,851 ₈	tf	6 2 2

$$a_0 = 5,650 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$\text{S.G.} = \text{Fm}3\text{m}$$

TF très forte

F forte

m moyenne

f faible

tf très faible

tff très très faible

TABLE IX

Scattering coefficients

R.O.H.C. (3300°C $\pm$ 1°C)

d_{obs}	d_{calc}	I	$h \times l$
3,48	3,47	10	1 1 1
3,00	3,00	10	2 0 0
2,14	2,125	10	2 2 0
1,735	1,810	10	3 1 1
1,722	1,730	10	2 2 2
1,500	1,500	10	4 0 0
1,365	1,375	10	3 3 1
1,135	1,140	10	4 2 0
1,145	1,145	10	4 1 1

$$a_{00} = a_{000} \pm 0,001 \text{ Å}$$

S.G. = 103m

TABLEAU X

Spectre de poudre
CaOH₂ (1300°C ± 2°C)

d _{obs}	d _{calc}	h	k l
3,70	3,715	h	1 1 1
3,25	3,210	Tr	2 0 0
2,27	2,275	m	2 2 0
1,957	1,940	h	3 1 1
1,851	1,855	h	2 2 2
1,608	1,601	tr	4 0 0
1,471	1,470	h	3 3 1
1,436	1,431	tr	4 2 0
1,319	1,315	h	4 2 1

$$a_0 = 0,43 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

S. J. P. J. J.

B - Les systèmes binaires MOH-MX ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+$; $X^- = F^-, Cl^-$)

Ils présentent les caractères communs suivants :

- ils ne donnent pas de combinaison ;
- ils comportent une zone continue de cristaux mixtes avec démixtion à l'état solide ;
- la lacune de miscibilité à l'état solide qui se manifeste pour des concentrations plus riches en halogénure présente un point critique supérieur ;
- enfin, il y a abaissement de la température de transformation de l'hydroxyde en fonction de la concentration en halogénure et un eutectoïde se manifeste. Ce palier correspond à un équilibre entre l'hydroxyde β stable à basse température et deux solutions solides correspondant, l'une au mélange eutectoïde, l'autre à une solution solide riche en halogénure.

Dans le système CsOH-CsCl, les équilibres en phase solide sont différents en raison de l'existence d'une transformation allotropique de CsCl. Il n'apparaît pas alors dans ce cas de zone de démixtion à point critique maximum.

Dans tous les systèmes où elle se manifeste, l'étude de la zone de démixtion à l'état solide a d'abord été dégrossie par analyse thermique puis précisée par étude aux Rayons X. Les courbes $2\theta = f(T)$ ont été établies, permettant de déterminer les limites de la zone de démixtion.

Les résultats de RUBY concernant les équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide ont été présentés en appendice dans les tableaux XXI à XXVI : ils constituent le cadre permettant de rechercher les conditions expérimentales les plus favorables pour les traitements thermiques.

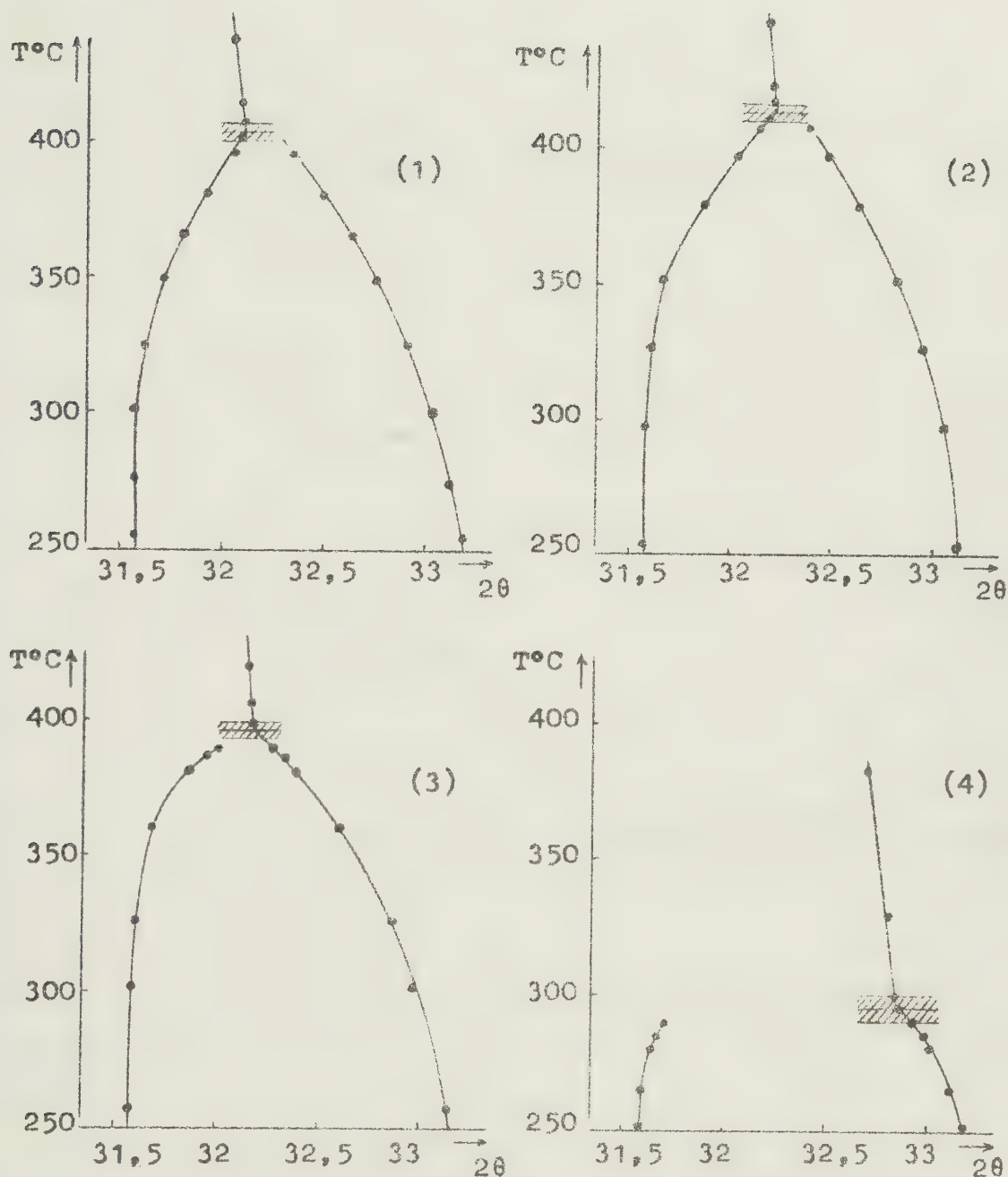
On observe un eutectoïde à 186°C pour une composition molaire $38,2 \pm 0,5$ % KF.

TABLEAU XI

$T^{\circ}\text{C}$ $\pm 3^{\circ}\text{C}$	sol. sol. α_1 % mol KF	sol. sol. $\alpha_2^{(1)}$ % mol KF
413	61,95	65 *(2)
403	58,46	67 *
396	58 *	67,14
290($\pm 5^{\circ}\text{C}$)	46,6 *	73,72

eutectoïde (38,2 $\pm$ 0,5%molKF
sol.solide (186°C
conjuguée (78,6 $\pm$ 0,5%molKF

- (1) les solutions solides α_1 sont celles riches en hydroxyde (constituant A), α_2 , en halogénures (constituant B)
- (2) les points affectés d'un astérisque sont les conjugués obtenus par le calcul à l'aide de la règle d'homothétie de NGUYEN-BA-CHANH (68). Ils se placent correctement sur la courbe de démixtion.



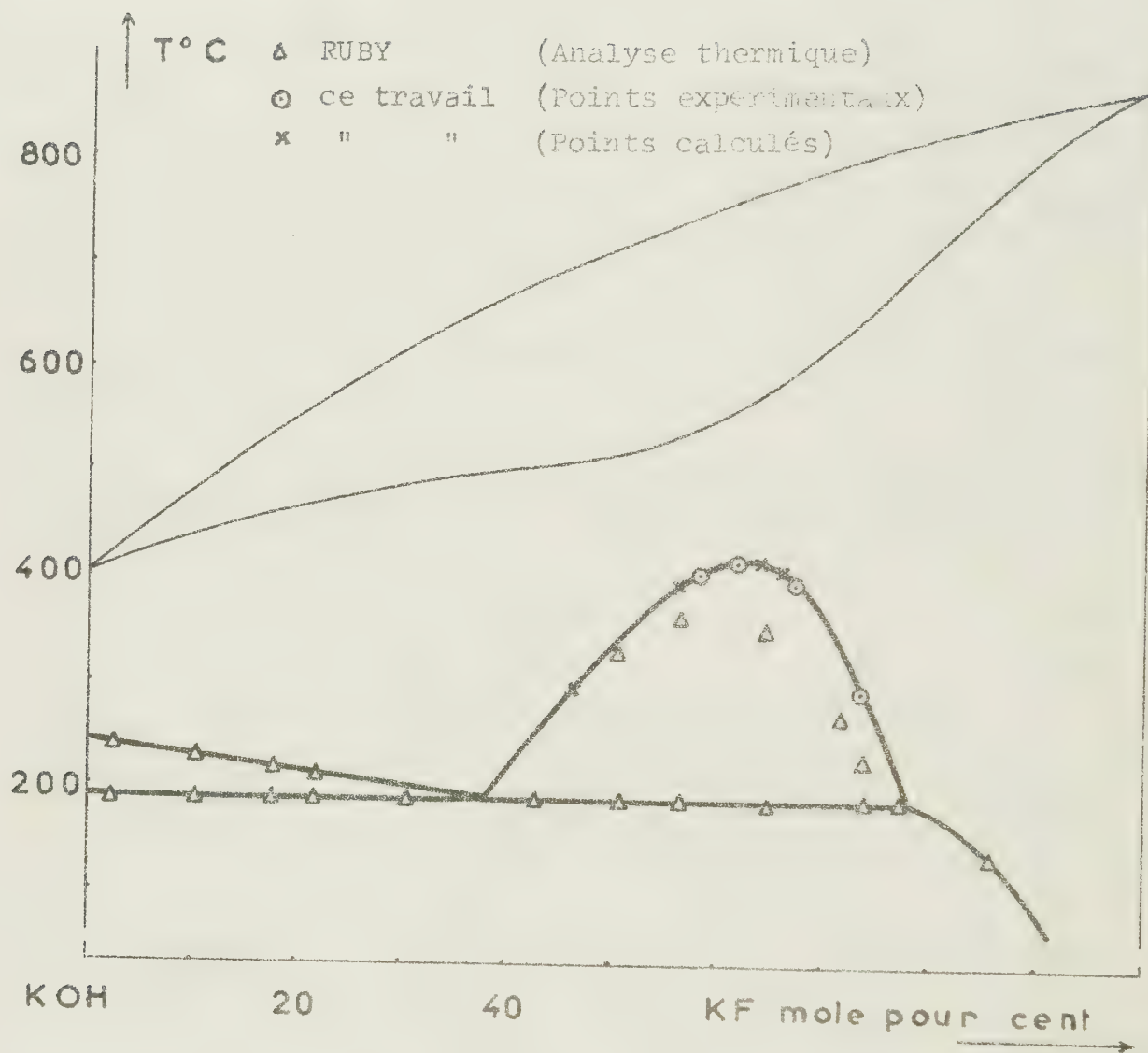
Système KOH-KF

Variation de l'angle (2θ) de BRAGG avec la température pour les mélanges de composition (% molaire en KF)

(1) 58,46 (2) 61,95 (3) 67,14 (4) 73,48

- Figure 40 -

N.B. Les points sont les centres des barettes d'incertitude.



Le système binaire KOH-KF

TABLEAU XII

Résultats expérimentaux (RX)

KOH - KF

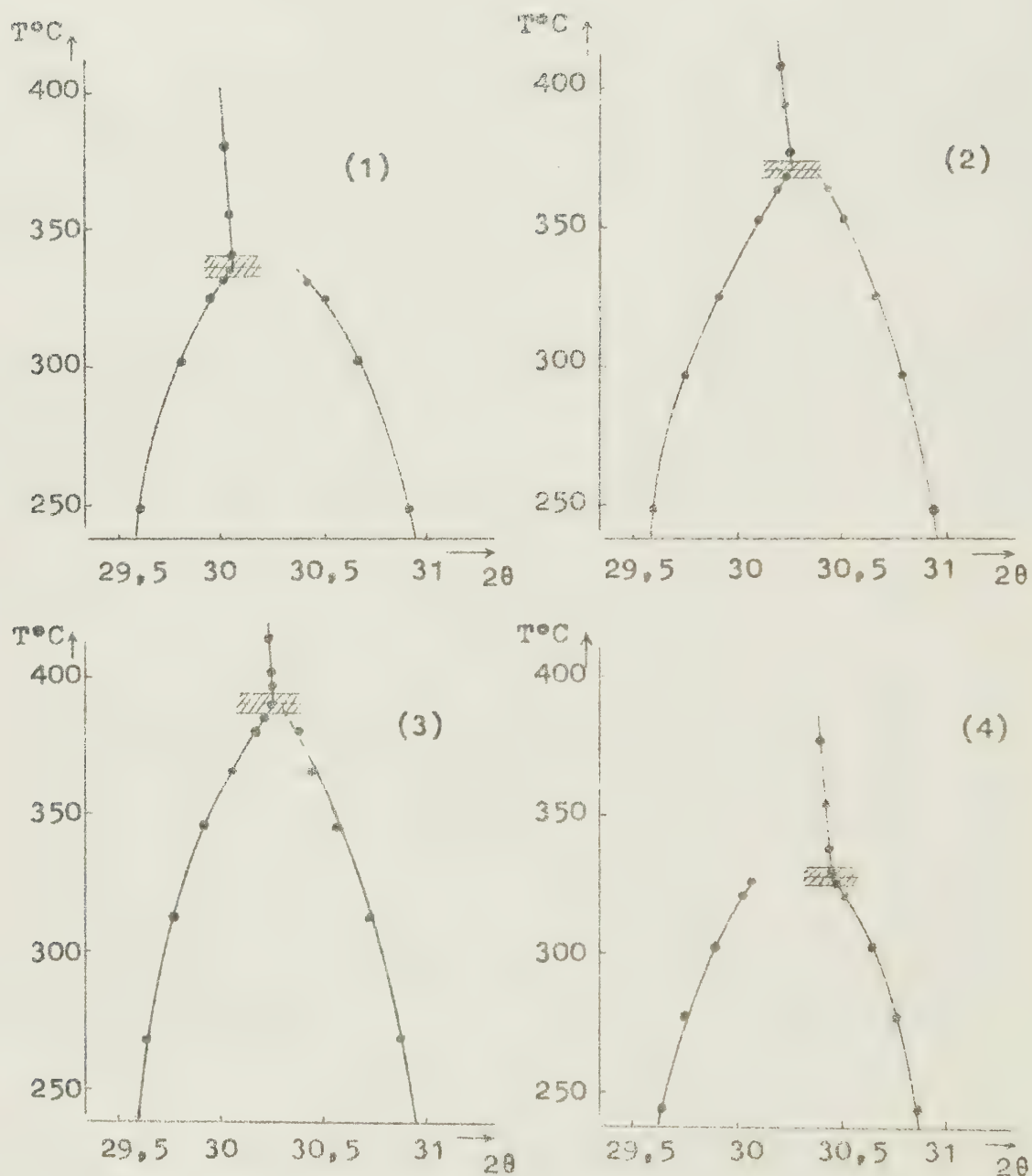
58,50 mole % KF			61,95 mole % KF			67,14 mole % KF			73,72 mole % KF		
T°C	2 θ *	2 θ †	T°C	2 θ *	2 θ †	T°C	2 θ *	2 θ †	T°C	2 θ *	2 θ †
± 2	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	± 2	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	± 2	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	± 2	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
255	31,56	33,17	254	31,57	33,11	257	31,57	33,11	252	31,58	33,19
276	31,58	33,11	278	31,58	33,00	302	31,60	32,95	265	31,58	33,12
302	31,60	33,01	326	31,60	32,92	325	31,60	32,90	277	31,60	33,04
326	31,62	32,92	352	31,68	32,79	361	31,67	32,60	284	31,64	32,98
350	31,71	32,75	379	31,85	32,59	383	31,87	32,35	288	31,62	32,93
366	31,80	32,51	393	32,03	32,41	393	31,93		295		32,86
381	31,82 ₅	32,42	402	32,16	32,29	391	32,00		300		32,85
396	32,05	32,36	419	32,20		399			329		32,82
401	32,08		417	32,21		406			383		32,72
407	32,10		422	32,20		420					
414	32,08		446	32,18		445					
438	32,04 ₅										
460	32,01										

*Angle de BRAGG correspondant à 1^{re} solution solide α θ " " " " " α

TABLE IX

(X) 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840.

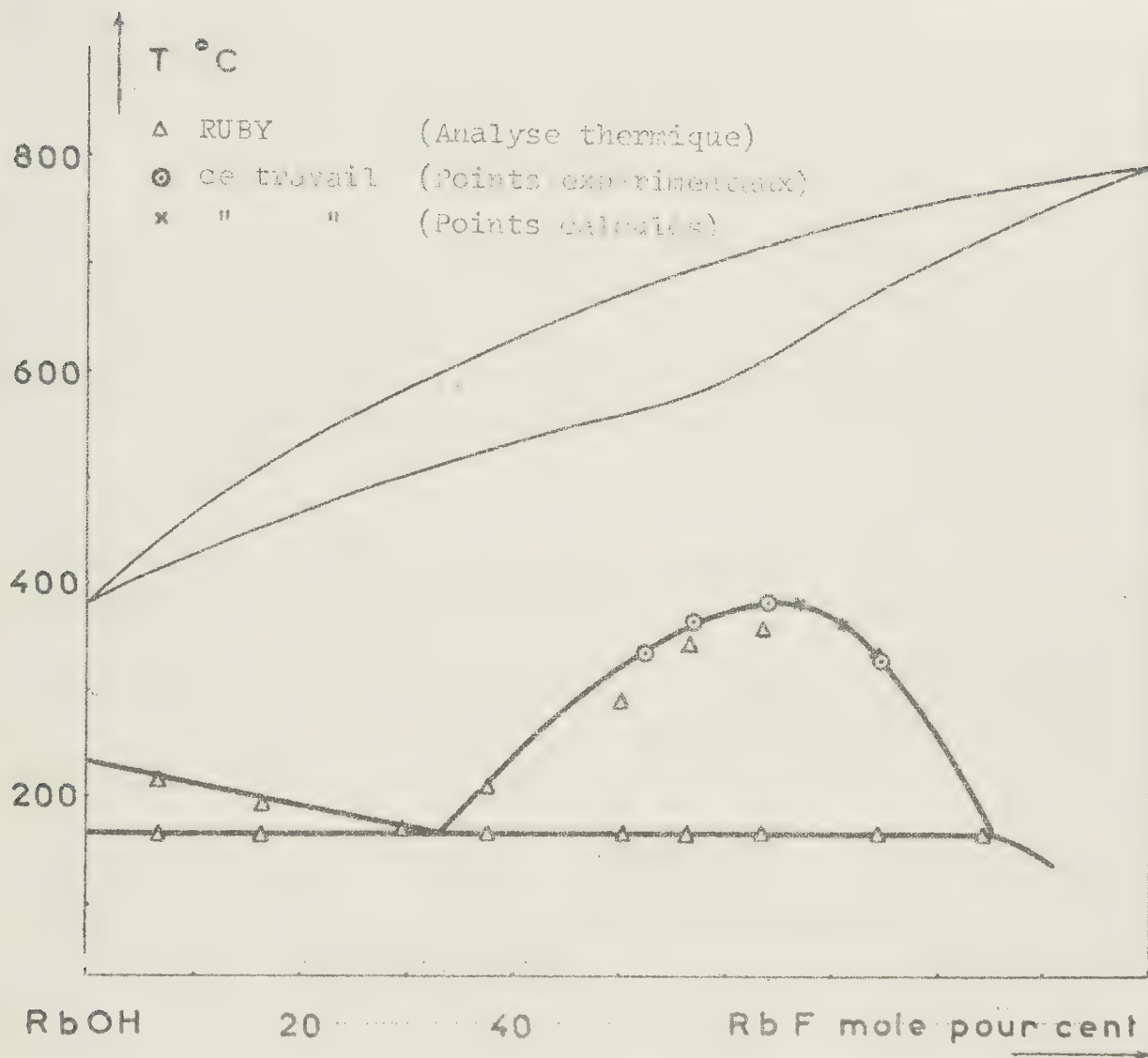
272



Système RbOH-RbF

Variation de l'angle (2θ) de BRAGG avec la température pour les mélanges de composition (% molaire en RbF)

(1) 51,64 (2) 58,72 (3) 64,11 (4) 74,48



Le système binaire RbOH-RbF

3°) - Le système CsOH-CsF (7)

Le diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide du système CsOH-CsF a la forme d'un fuseau très étroit ; les courbes de liquidus et de solidus passent par un minimum commun à 317°C, pour une composition molaire de 7,5 % de fluorure de césium.

La césine fond à 346°C et subit une transformation à 215°C (21). La différence d'énergie réticulaire entre CsOH _{α} et CsF est 11,5 Kcal/mole. C'est la plus faible de la série des systèmes hydroxyde-fluorure alcalin. Ceci correspond à la zone de cristaux mixtes la plus étendue et au domaine de démixtion à maximum critique le plus bas.

On observe un eutectoïde à 140°C, pour une composition $34,2 \pm 0,5$ % mole CsF et la lacune de miscibilité est comprise dans un domaine de concentration en CsF entre 34,2 et 70,5 %. Son maximum critique est à $363 \pm 3^\circ\text{C}$ et $53,4 \pm 1$ % mol. CsF. (tableaux XV et XVI et figures 44 et 45).

TABLEAU XV

Résultats expérimentaux (RX)

$T^\circ\text{C}$ $\pm 3^\circ\text{C}$	sol. sol. α_1 % mol CsF	sol. sol. α_2 % mol CsF
362	52,50	54,4 *
362	54,37	52,5 *
327	47,08	59,0 *

Maximum ($363 \pm 3^\circ\text{C}$
critique) $53,4 \pm 1$ % mol CsF

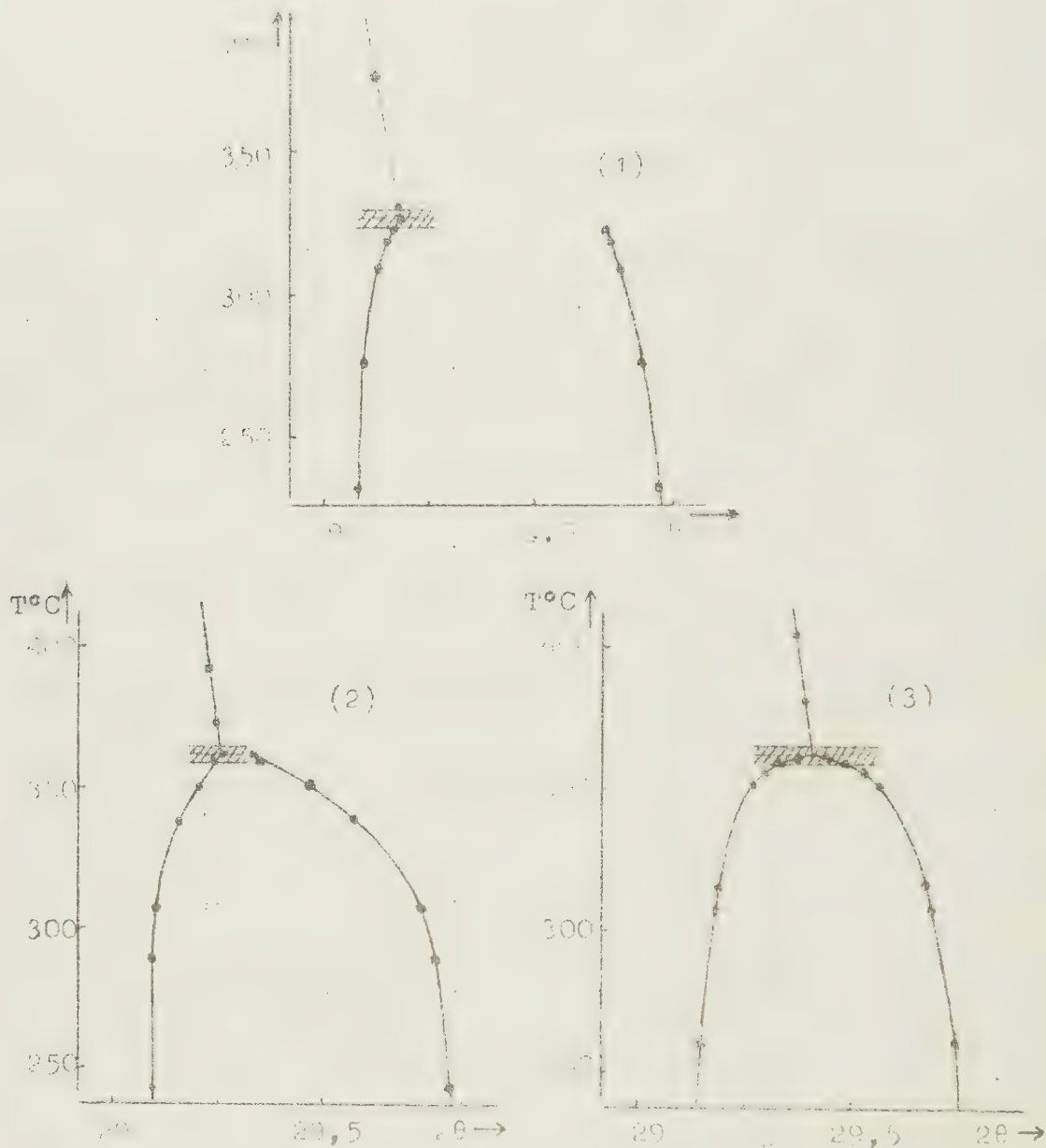
eutectoïde ($34,2 \pm 0,5$ mol % CsF
) 140°C
sol. solide ($70,5 \pm 0,5$ mol % CsF
conjuguée

TABLEAU XVI

Résultats expérimentaux (RX)

CsOH - CsF

47,08 moles % CsF			52,50 mole % CsF			54,37 mole % CsF		
T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01	T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01	T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01
159	29,07	29,75	182	29,09	29,75	182	29,12	29,80
230	29,09	29,70 ₅	242	29,08	29,72	257	29,15	29,75
276	29,10	29,68	289	29,08	29,69	307	29,19	29,70
309	29,12 ₅	29,62 ₅	307	29,10	29,65	314	29,20	29,68
318	29,15	29,60	338	29,16	29,56 ₅	351	29,26	29,57
322	29,16	29,59	350	29,21	29,47	354	29,28	29,55
327	29,18		360	29,25	29,33 ₅	358	29,32	29,50
332	29,18		362	29,26	29,32 ₅	362	29,40	29,45
374	29,12		374	29,25		383		29,39 ₅
405	29,08 ₅		392	29,23		405		29,38
			432	29,19		432		29,35



Système CsOH-CsF

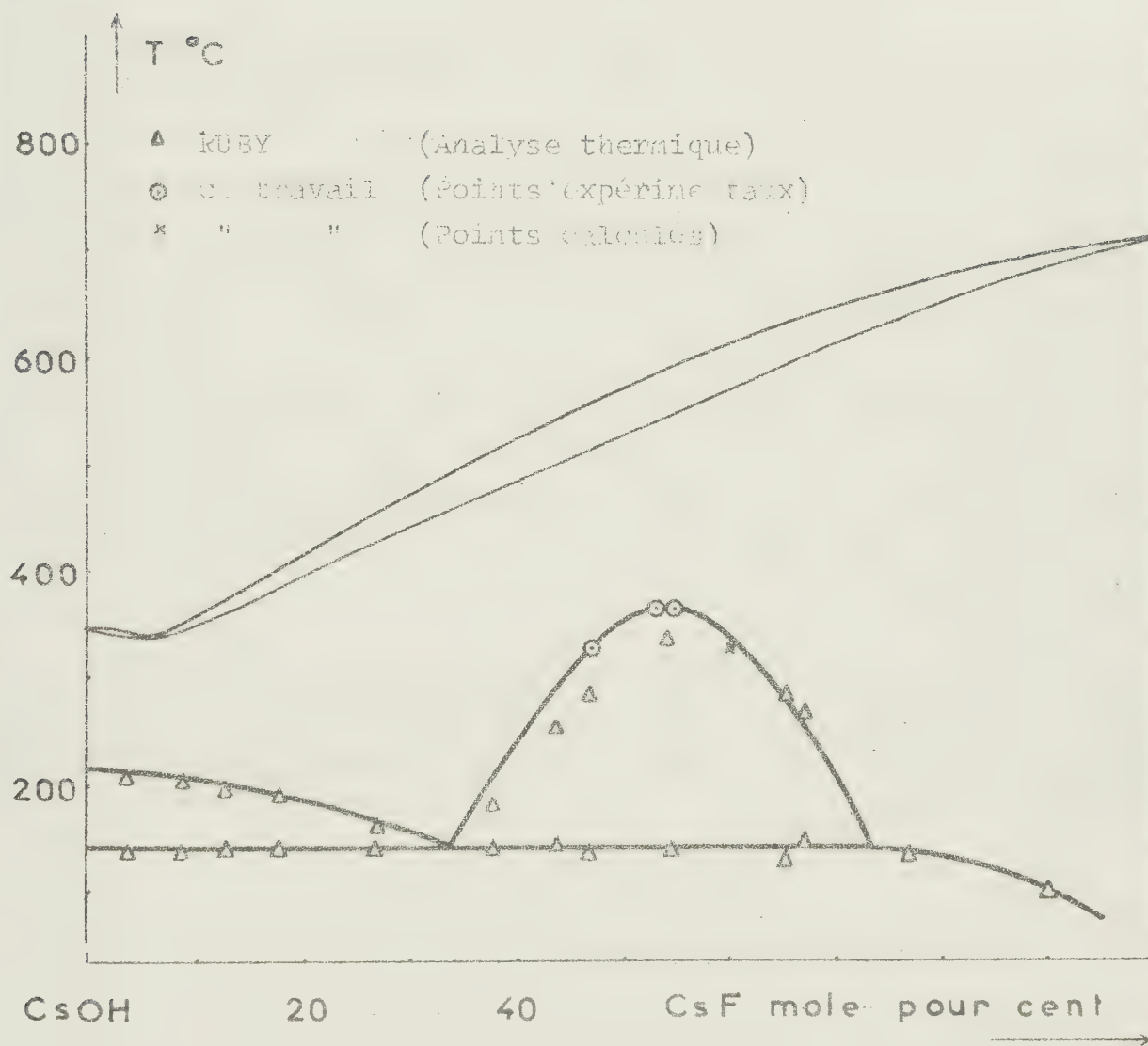
Variation de l'angle (2θ) de BRAGG avec la température pour les mélanges de composition (en atome de CsF)

(1) 47,08

(2) 52,50

(3) 54,37

- Figure 48 -



Le système binaire CsOH-CsF

4°) - Le système KOH-KCl (9)

Le diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide du système KOH-KCl a été étudié par SCARPA (13) en 1915. G.M. UNZHAKOV (14) signale, en 1952, l'existence de deux composés à fusion non congruente 2 KOH, KCl et KOH, KCl. Malgré de nombreuses mesures, aucune combinaison n'a pu être retrouvée au cours de ce travail. Liquidus et solidus présentent un minimum commun à 388°C pour une composition molaire de 15 % en KCl.

Une transformation de la potasse se manifeste à 244°C. La variation d'énergie réticulaire entre KOH_α et KCl est 10,5 Kcal/mole ; on a une zone continue de cristaux mixtes et on observe un eutectoïde à 147°C pour une composition molaire de $24,5 \pm 0,5$ % KCl.

Dans le domaine de concentration en KCl compris entre 24,5 % et 89 %, on a une lacune de miscibilité avec point critique supérieur à $389 \pm 3^\circ\text{C}$ et $74,4 \pm 1$ % KCl (tableaux XVII et XVIII et figures 46 et 47).

TABLEAU XVII
Résultats expérimentaux (RX)

$T^\circ\text{C}$ $\pm 3^\circ\text{C}$	sol. sol. α_1 $\pm 0,5\%$ mol KCl	sol. sol. α_2 $\pm 0,5\%$ mol KCl
380	69,53	76,5 *
366	62,8 *	78,42
355	58,74	79,98 *

Maximum ($389 \pm 3^\circ\text{C}$
critique) $74,4 \pm 1$ % mol KCl

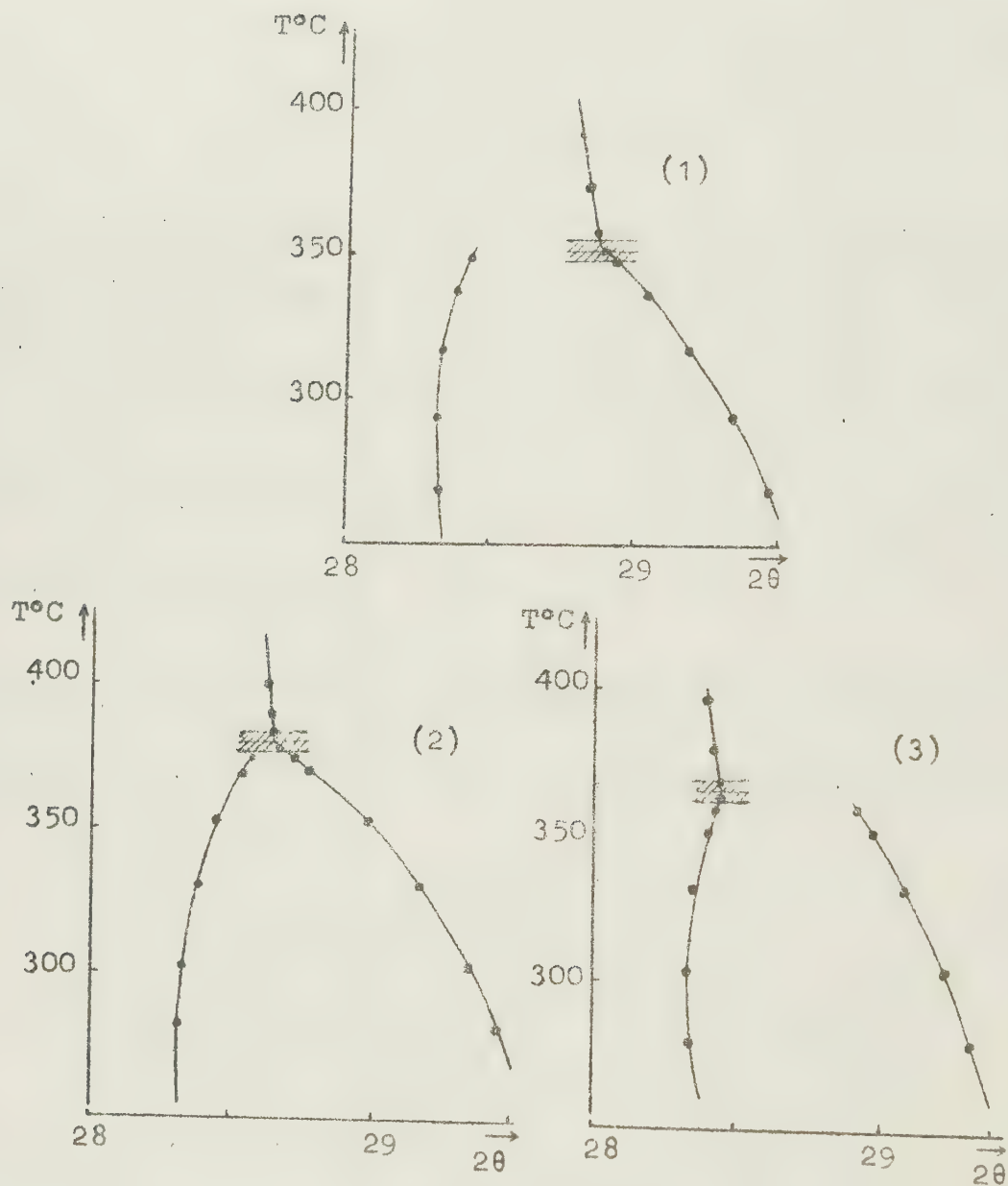
eutectoïde ($24,5 \pm 0,5\text{mol \% KCl}$
) 147°C
sol. solide ($89 \pm 0,5$ mol % KCl
conjugée

TABLEAU XVIII

Résultats expérimentaux (RX)

KOH - KCl

58,74 mole % KCl			69,53 mole % KCl			78,42 mole % KCl		
T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01	T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01	T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01
269	28,34	29,45	246	28,31	29,60	278	28,34	29,41
294	28,33	29,32	282	28,31	29,44	303	28,34	29,28
318	28,35	29,18	302	28,33	29,33	331	28,36	29,11
337	28,40	29,05	330	28,38	29,16	351	28,40	28,93
348	28,44	28,93	352	28,44	29,00	359	28,43	28,84
351		28,89	370	28,53	28,79	363	28,44	
357		28,87	374	28,57	28,74	368	28,44	
374		28,85	377		28,68	380	28,43	
391		28,82	382		28,66	398	28,41	
			388		28,65			
			399		28,64			



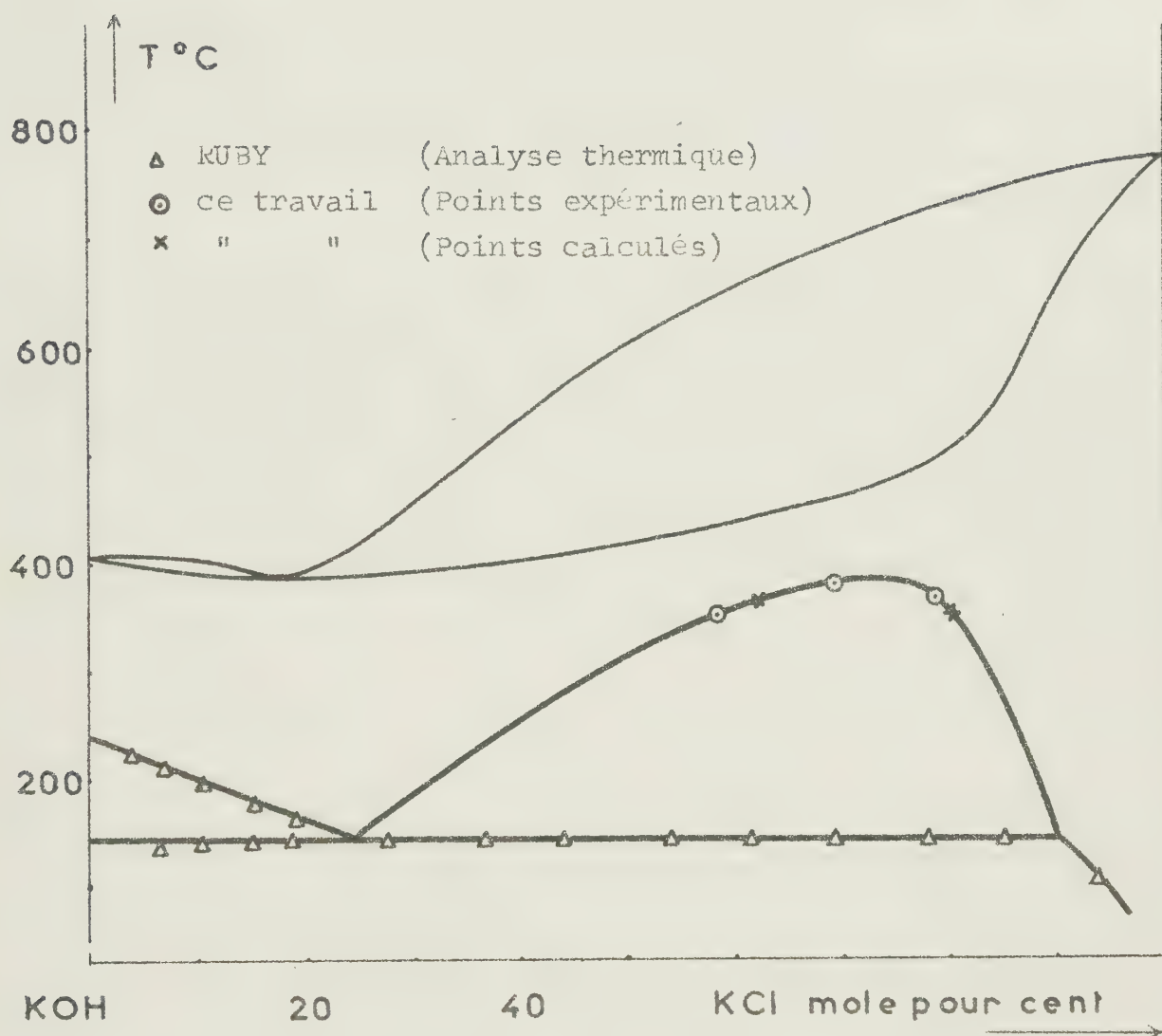
Système KOH-KCl

Variation de l'angle (2θ) de BRAGG avec la température pour les mélanges de composition (% molaire en KCl)

(1) 58,74

(2) 69,53

(3) 78,42



Le système binaire KOH-KCl

5°) -- Le système RbOH-RbCl

Le diagramme des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide du système RbOH-RbCl se présente sous la forme d'un fuseau. Les courbes de liquidus et de solidus ont un minimum commun à 350°C pour une composition molaire de 20 % en RbCl.

La différence d'énergie réticulaire entre RbOH _{α} et RbCl est 10,4 Kcal/mole. Ils donnent une zone continue de cristaux mixtes. On observe un eutectoïde à 142°C pour une composition de $25,5 \pm 0,5$ % molaire de RbCl et, dans le domaine des concentrations en RbCl compris entre 25,5 % et 90,8 %, une lacune de miscibilité à l'état solide dont le maximum critique est à 352 ± 3 °C et $73,5 \pm 0,5$ % RbCl. (tableaux XIX et XX et figures 48 et 49).

TABLEAU XIX

Résultats expérimentaux (RX)

T°C $\pm 3^\circ\text{C}$	sol. sol. α_1 % mol RbCl ¹	sol. sol. α_2 % mol RbCl ²
349	71,00	74,4 *
312	60,19	78,3 *
308	58,6 *	78,96

Maximum ($73,5 \pm 0,5$ % mol RbCl
critique) $352 \pm 3^\circ\text{C}$

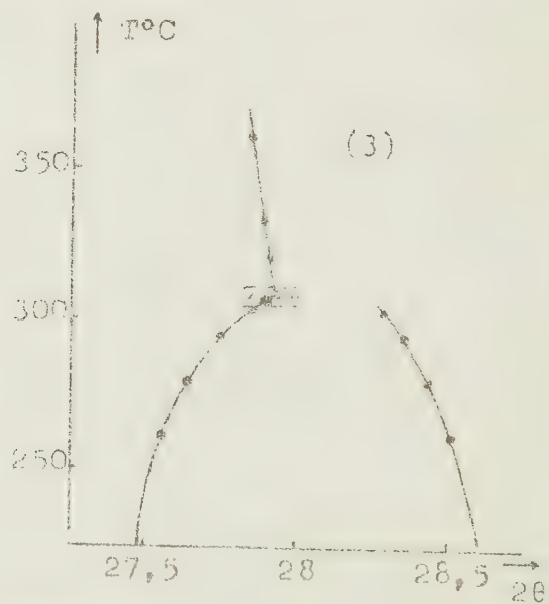
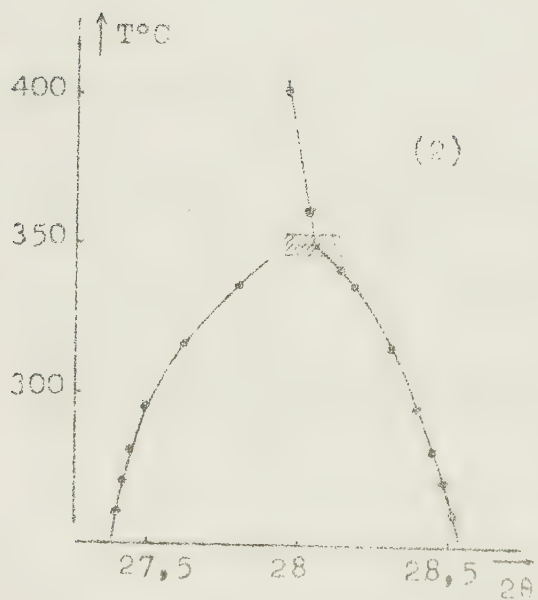
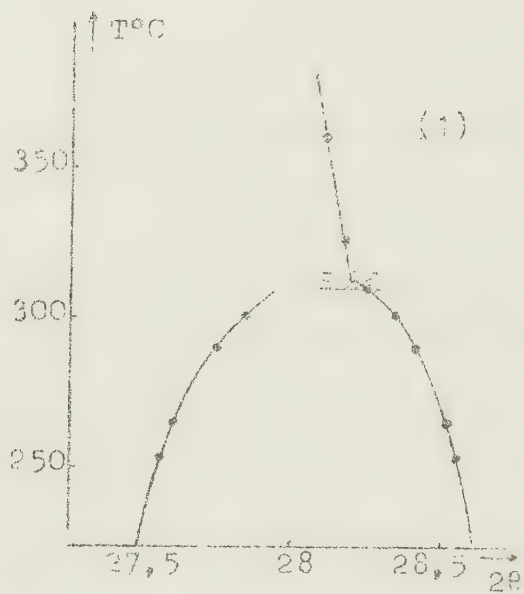
eutectoïde ($25,5 \pm 0,5$ % mol RbCl
) 142°C
sol. solide) $90,8 \pm 0,5$ % mol RbCl
conjuguée

TABLEAU XX

Résultats expérimentaux (RX)

RbOH - RbCl

60,19 mole % RbCl			71,00 mole % RbCl			78,96 mole % RbCl		
T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01	T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01	T°C ± 2	2 θ ± 0,01	2 θ' ± 0,01
217	27,96	29,11	152	27,82	29,17	216	27,94	29,12
254	28,07	29,04	169	27,83	29,15	267	28,06	29,01
266	28,11	29,00	193	27,85	29,13	280	28,14	28,92
290	28,22	28,89	260	27,88	29,01 ₅	296	28,26	28,85
301	28,37	28,81	269	27,89	28,99	303	28,35	28,79
325		28,56	282	27,92	28,92 ₅	321	28,93	
360		28,64	296	27,98	28,88	335	28,90	
			313	28,12	28,79	360	28,84	
			337	28,30	28,67			
			360		28,54			
			402		28,47			



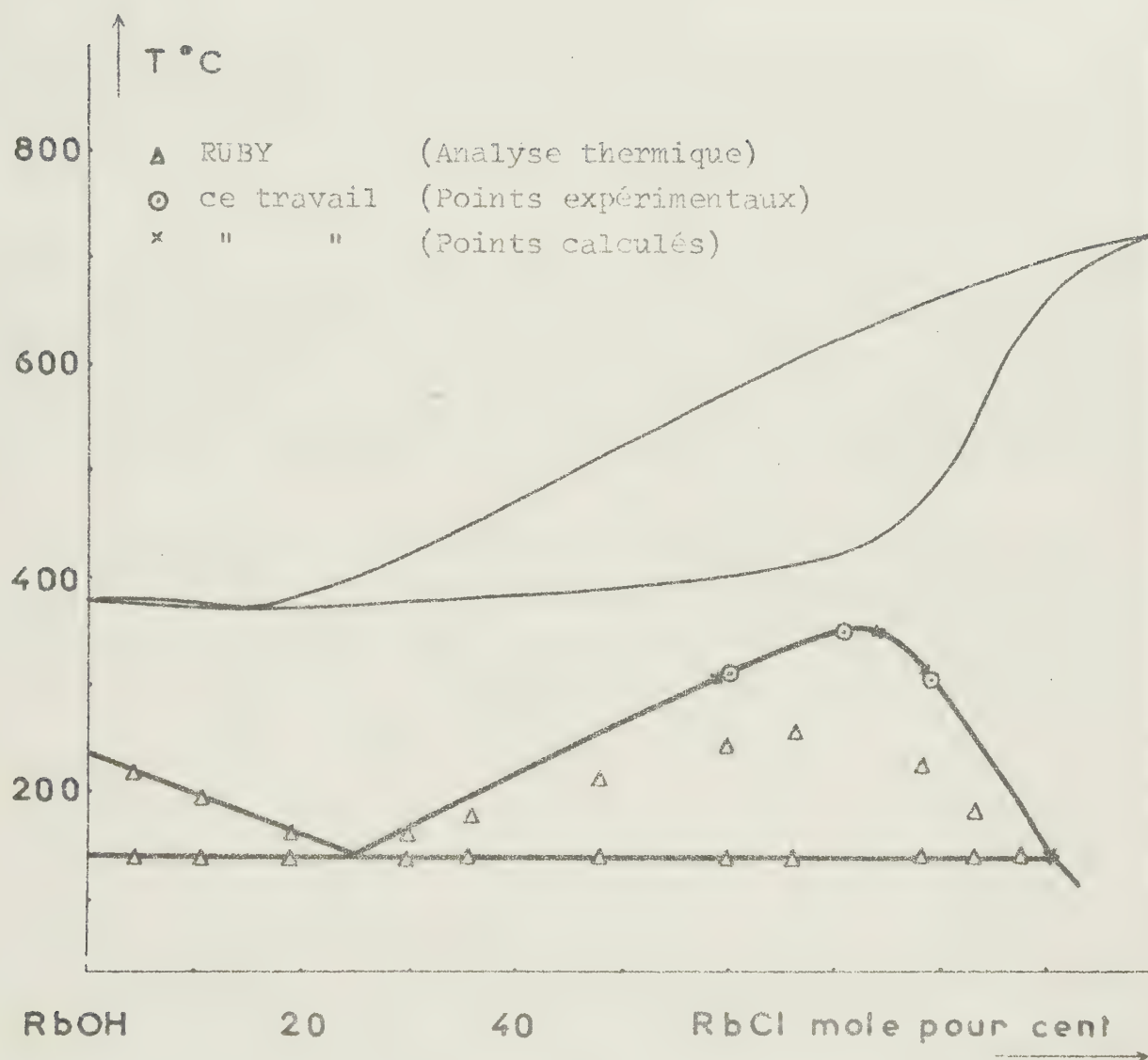
Système RbOH-RbCl

Variation de l'angle (2θ) de BRAGG avec la température pour les mélanges de composition (% molaire en RbCl)

(1) 60,19

(2) 71,00

(3) 78,96



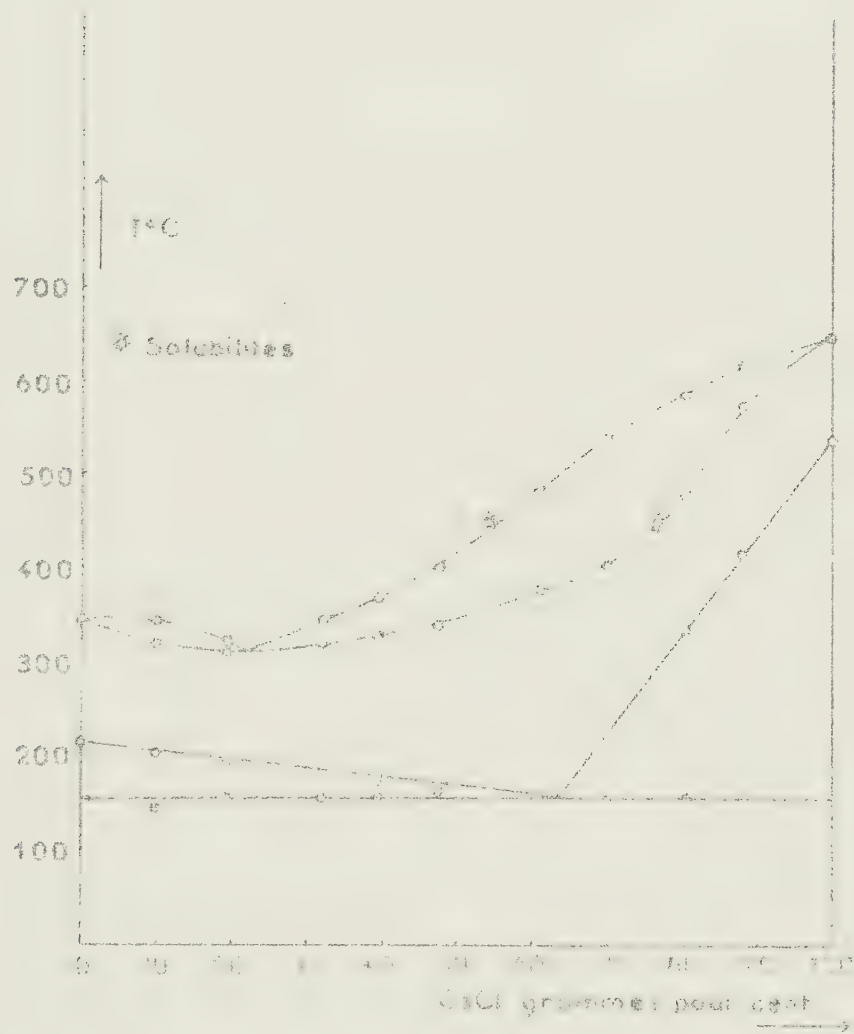
Le système binaire RbOH-RbCl

6°) - Le système CsOH-CsCl (10)

Le domaine des équilibres liquide $\rightleftharpoons$ solide se présente sous la forme d'un fuseau, les courbes de liquidus et de solidus passent par un minimum commun à 309°C pour une composition molaire de 20 % en chlorure de césium.

Le chlorure de césium subit une transformation à 539°C et fond à 650°C. Les formes α de la césine et du chlorure de césium, stables à haute température, ont une différence d'énergie réticulaire de 8,4 Kcal/mole, la plus basse de toutes. Elles sont miscibles en toutes proportions à l'état solide.

Aucune zone de démixtion à point critique maximum ne se manifeste. On observe un eutectoïde à 155°C pour une composition molaire de 61 % CsCl. Les deux formes β ne sont pas miscibles l'une dans l'autre (tableau XXI, figure 50)



- figure 10 -

Le système étudié : CsOH-Cs₂O

C H A P I T R E V I

EXPLOITATION THEORIQUE
DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

$$6-3 \quad \mu_i^{\circ\alpha} + RT \log \gamma_i^{\alpha} x_i^{\alpha} = \mu_i^{\circ\beta} + RT \log \gamma_i^{\beta} x_i^{\beta}$$

où x_i^{α} et x_i^{β} sont respectivement les fractions molaires des constituants i dans les phases α et β . Ces quantités s'expriment en fonction de la composition globale x du mélange et des degrés de dissociation δ_1 et δ_2 .

$$6-4 \quad x_M^+ = \frac{(1-x)\delta_1 + x\delta_2}{D} ; \quad x_{OH}^- = \frac{(1-x)\delta_1}{D}$$

$$x_X^- = \frac{x\delta_2}{D} ; \quad x_{MOH} = \frac{(1-x)(1-\delta_1)}{D}$$

$$\text{et} \quad x_{MX} = \frac{x(1-\delta_2)}{D}$$

$$\text{où} \quad D = (1-x)(1+\delta_1) + x(1+\delta_2)$$

Si on admet que les solutions sont totalement dissociées en ions $\delta_1 = \delta_2 = 1$ et

$$6-5 \quad x_{OH}^- = \frac{1-x}{2} = \frac{x_{MOH}}{2} ; \quad x_X^- = \frac{x}{2} = \frac{x_{MX}}{2} \text{ et } x_M^+ = \frac{1}{2}$$

VI - 2 Relation entre les coefficients d'activité dans chaque phase

Les facteurs d'activité ne sont pas indépendants ; la relation de GIBBS-DUHEM donne, à température et pression constantes :

$$6-6 \quad \sum_i x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = 0$$

En exprimant μ_{MOH} et μ_{MX} en fonction de μ_M^+ , μ_X^- et μ_{OH}^- (relations 6-1) et en remplaçant les fractions molaires x_{MOH} et x_{MX} par leurs expressions dans 6-6, on obtient :

$$6-7 \quad \frac{\partial \mu_{M^+}}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_{OH^-}}{\partial x} + x \frac{\partial \mu_{X^-}}{\partial x} = 0$$

Si les solutions solides étudiées sont totalement dissociées, les relations 6-5 conduisent à :

$$6-8 \quad \frac{\partial \text{Log} \gamma_{M^+}}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \text{Log} \gamma_{OH^-}}{\partial x} + x \frac{\partial \text{Log} \gamma_{X^-}}{\partial x} = 0$$

$$\text{ou encore } (1-x) \frac{\partial \text{Log} \gamma_{M^+ \cdot \gamma_{OH^-}}}{\partial x} + x \frac{\partial \text{Log} \gamma_{M^+ \cdot \gamma_{X^-}}}{\partial x} = 0$$

La relation précédente fait intervenir des coefficients d'activité moyens :

$$\Gamma_{MOH} = \gamma_{M^+} \cdot \gamma_{OH^-} \quad \Gamma_{MX} = \gamma_{M^+} \cdot \gamma_{X^-}$$

VI - 3 Méthode de détermination des coefficients d'activité moyens à partir de la courbe de démixtion

a - Des relations 6-3, on déduit :

$$6-9 \quad \mu_{M^+}^{\alpha} + \mu_{OH^-}^{\alpha} + RT \text{Log} \Gamma_{MOH}^{\alpha} (1-x^{\alpha}) = \mu_{M^+}^{\beta} + \mu_{OH^-}^{\beta} + RT \text{Log} \Gamma_{MOH}^{\beta} (1-x^{\beta})$$

$$\mu_{M^+}^{\alpha} + \mu_{X^-}^{\alpha} + RT \text{Log} \Gamma_{MX}^{\alpha} \cdot x^{\alpha} = \mu_{M^+}^{\beta} + \mu_{X^-}^{\beta} + RT \text{Log} \Gamma_{MX}^{\beta} \cdot x^{\beta}$$

b - Choix d'un état de référence pour les potentiels chimiques :

L'activité d'un constituant dans un état quelconque est une propriété relative, liée au choix d'un état de référence. Dans le cas d'un système A-B où les constituants sont susceptibles de se manifester sous deux états physiques distincts, on prend habituellement, comme états de référence pour le calcul des activités, les corps purs, dans chacun des états physiques considérés.

Cette convention n'est pas générale et, dans le cas des solutions diluées, en particulier, il est plus commode de prendre pour le soluté s, un état de référence tel que $\gamma \rightarrow 1$ lorsque $x_s \rightarrow 0$.

Dans le cas présent, on observe un phénomène de démixtion et les systèmes sont étudiés au voisinage du point critique. Le choix le plus pratique consiste à adopter, dans les deux phases, les mêmes états de référence pour chacun des individus physico-chimiques présents dans la solution :

$$6-10 \quad \mu_M^{\circ\alpha} = \mu_M^{\circ\beta} \quad ; \quad \mu_{OH}^{\circ\alpha} = \mu_{OH}^{\circ\beta} \quad ; \quad \mu_X^{\circ\alpha} = \mu_X^{\circ\beta}$$

On traduit ainsi le fait que α et β proviennent d'une même phase devenue instable dans le domaine de démixtion.

Ce choix est particulièrement intéressant parce que les conditions d'équilibre entre les phases α et β prennent une forme très simple. Les relations 6-9 deviennent :

$$6-11 \quad \begin{cases} \Gamma_{MOH}^{\alpha} (1-x^{\alpha}) = \Gamma_{MOH}^{\beta} (1-x^{\beta}) \\ \Gamma_{MX}^{\alpha} x^{\alpha} = \Gamma_{MX}^{\beta} x^{\beta} \end{cases}$$

c - Hypothèses de calcul

Le problème du calcul des coefficients d'activité peut être abordé de deux manières différentes :

- On peut chercher à évaluer les valeurs numériques des coefficients d'activité à partir des coordonnées des points de la courbe de démixtion obtenus expérimentalement et en déduire une expression analytique de Γ_{MOH} et Γ_{MX} en fonction de x et de T .
- On peut aussi supposer connues les lois générales de variation de Γ_{MOH} et Γ_{MX} en fonction de x et de T et déduire, à partir de quelques points expérimentaux convenablement choisis une

expression analytique de Γ_{MOH} et Γ_{MX} . Il faudra, ensuite, comparer la courbe de démixtion déduite du calcul à celle obtenue expérimentalement pour justifier les hypothèses initiales.

C'est cette deuxième manière d'aborder le calcul que nous avons adoptée.

Nous avons supposé que les solutions étudiées étaient régulières, c'est à dire que :

$$\frac{\partial}{\partial T} (T \text{ Log } \Gamma_i) = 0$$

et que les facteurs d'activité pouvaient être développés en série en fonction de x.

Parmi les différentes expressions proposées dans la bibliographie, nous avons utilisé les formules de MARGULES :

$$\begin{aligned} RT \text{Log } \Gamma_{\text{MOH}} &= a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots + a_n x^n + \dots \\ RT \text{Log } \Gamma_{\text{MX}} &= b_0 + b_1 (1-x) + b_2 (1-x)^2 + \dots + b_n (1-x)^n + \dots \end{aligned}$$

x représentant la fraction molaire globale de MX dans le mélange et en supposant que la dissociation de MOH et de MX est pratiquement totale.

d - Relations entre les coefficients des développements en série :

La formule de GIBBS-DUHEM (6-8) permet de relier les coefficients $a_0, a_1 \dots a_n \dots$ et $b_0, b_1 \dots b_n \dots$

L'état de référence choisi (VI-3-b) entraîne que $a_0 = b_0 = 0$.

De plus :

$$(1-x) [a_1 + 2a_2x + \dots + na_nx^{n-1}] - x[b_1 + 2b_2(1-x) + \dots + nb_n(1-x)^{n-1} \dots] = 0$$

Cette identité est vérifiée quel que soit x . En faisant successivement $x = 0$ et $x = 1$, on trouve : $a_1 = 0$ et $b_1 = 0$. En poursuivant l'identification, on arrive à :

$$\begin{array}{l} 2a_2 - 2b_2 - 3b_3 - \dots - nb_n - \dots = 0 \\ 3a_3 + 3b_3 + 4C_2^1 b_4 + \dots + nC_{n-2}^1 b_n + \dots = 0 \\ 4a_4 - 4b_4 - 5C_3^2 b_5 - \dots - nC_{n-2}^2 b_n - \dots = 0 \end{array}$$

$$Ka_K - (-1)^K [Kb_K + (K+1) C_{K-1}^K b_{K+1} + \dots + nC_{n-2}^K b_n + \dots] = 0$$

Dans l'évaluation des coefficients d'activité, on peut admettre que tous les termes du développement en série sont négligeables au delà d'un certain ordre.

Si on arrête le développement en série au terme de degré n , tous les coefficients b s'expriment, à partir de $a_2 \dots a_n$ au moyen de $n-2$ équations linéaires, c'est à dire qu'il faudra $n-2$ points expérimentaux pour calculer les coefficients d'activité moyens de MOH et MX.

Le nombre de termes à choisir pour le développement est imposé par la nécessité de retrouver la courbe expérimentale à partir du calcul théorique.

Le calcul a été effectué avec le système KOH-KF.

VI - 4 Etude du système KOH-KF

a - Choix du nombre de termes dans le développement de MARGULES

α) Développement limité à un seul terme

En appelant θ et ξ les coordonnées du point critique (température et composition)

$$R\theta \log \Gamma_{\text{KOH}} = a_2 \xi^2$$

avec (82):

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{KOH}}}{\partial \xi} \right)_{\theta} = 2 a_2 \xi - \frac{R\theta}{1-\xi} = 0$$

6-13

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_{\text{KOH}}}{\partial \xi^2} \right)_{\theta} = 2 a_2 - \frac{R\theta}{(1-\xi)^2} = 0$$

On déduit :

$$\xi = 0,5$$

$$\theta = \frac{a_2}{2R}$$

$$\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KOH}}^{\circ} = a_2 x^2 + RT \log (1-x)$$

$$\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^{\circ} = b_2 (1-x)^2 + RT \log x \quad (a_2 = b_2)$$

Pour calculer l'équation de la courbe de démixtion, il suffit d'écrire que :

$$\mu_{\text{KOH}}(x) = \mu_{\text{KOH}}(x')$$

6-14

$$\mu_{\text{KF}}(x) = \mu_{\text{KF}}(x')$$

$$a_2 x^2 + RT \log (1-x) = a_2 x'^2 + RT \log (1-x')$$

6-14bis

$$a_2 (1-x)^2 + RT \log x = a_2 (1-x')^2 + RT \log x'$$

On peut remarquer (82) qu'en changeant x en $1-x$ et x' en $1-x'$, on retrouve le même système d'équations. La courbe de démixture est symétrique par rapport à la droite $x = 0,5$ et l'équation de la courbe s'obtiendra en faisant $x' = 1-x$ dans l'une ou l'autre des deux relations 6-14. La courbe de démixture a donc pour équation :

$$6-15 \quad T = \frac{a_2 (2x-1)}{R \log \frac{x}{1-x}}$$

Le résultat est en contradiction avec les données expérimentales où les courbes obtenues sont disymétriques, quel que soit le système considéré.

Il est donc nécessaire d'utiliser un développement à deux termes ou plus.

8) Développement limité à deux termes

En utilisant les coordonnées du point critique, les coefficients $a_2 a_3$, $b_2 b_3$ peuvent se calculer sans difficulté. Les conditions 6-13 peuvent s'écrire :

$$6-16 \quad \left\{ \begin{array}{l} 2a_2 \xi + 3a_3 \xi^2 = \frac{R \theta}{1-\xi} \\ 2a_2 + 6a_3 \xi = \frac{R \theta}{(1-\xi)^2} \end{array} \right.$$

D'où on déduit, en remarquant que les relations 6-12 se réduisent à :

$$2a_2 - 2b_2 - 3b_3 = 0$$

$$3a_3 + 3b_3 = 0$$

$$6-17 \left\{ \begin{array}{l} a_2 = \frac{R \theta (2-3\xi)}{2\xi^2 (1-\xi)^2} \\ a_3 = - \frac{R \theta (1-2\xi)}{3\xi^2 (1-\xi)^2} \\ b_2 = - \frac{R \theta (1-3\xi)}{2\xi^2 (1-\xi)} \\ b_3 = \frac{R \theta (1-2\xi)}{3\xi^2 (1-\xi)^2} \end{array} \right.$$

Pour le système KOH-KF, avec $\theta = 691 \text{ K}$; $\xi = 0,63$; $R = 1,987 \text{ cal mole}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, on obtient les valeurs numériques suivantes :

$$\begin{array}{ll} a_2 = 919 & a_3 = 2299 \\ b_2 = 4368 & b_3 = - 2299 \end{array}$$

A une température quelconque :

$$\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KOH}}^0 = 919x^2 + 2299x^3 + RT \text{ Log } (1-x)$$

$$\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^0 = 4368 (1-x)^2 - 2299 (1-x)^3 + RT \text{ Log } x$$

L'équation de la courbe de démixtion pourrait s'obtenir encore en écrivant les relations 6-14 :

$$a_2 x^2 + a_3 x^3 + RT \text{ Log}(1-x) = a_2 x'^2 + a_3 x'^3 + RT \text{ Log } (1-x')$$

$$b_2 (1-x)^2 + b_3 (1-x)^3 + RT \text{ Log } x = b_2 (1-x')^2 + b_3 (1-x')^3 + RT \text{ Log } x'$$

et, en éliminant x' entre les deux équations de façon à obtenir une expression de x en fonction de T .

Cette élimination n'est pas facile et les tentatives effectuées pour trouver une telle équation n'ont conduit à aucun résultat exploitable. Nous avons donc mis au point une méthode de détermination de la courbe point par point, par

itération graphique, qui s'est révélée simple et pratique. Le principe est le suivant.

A une température T, les deux points conjugués, appartenant à la même phase sont situés l'un et l'autre sur les courbes :

$$\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KOH}}^0 = a_2 x^2 + a_3 x^3 + RT \text{ Log } (1-x)$$

$$\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^0 = b_2 (1-x)^2 + b_3 (1-x)^3 + RT \text{ Log } x$$

construites sur un même graphique.

Le même couple de valeurs x et x' doit simultanément vérifier les relations 6-14 et 6-14 bis :

$$\mu_{\text{KOH}} (x) = \mu_{\text{KOH}} (x')$$

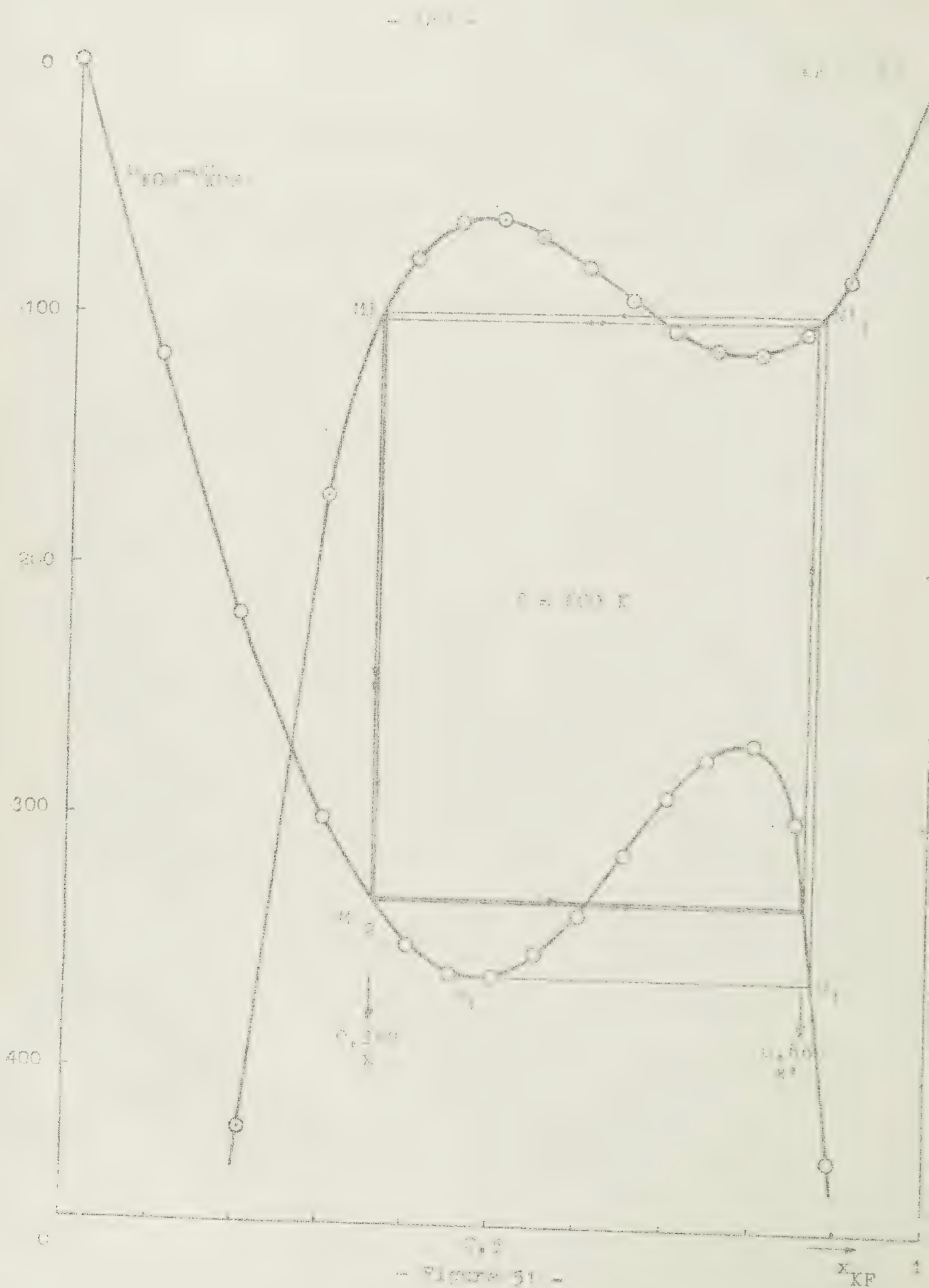
$$\mu_{\text{KF}} (x) = \mu_{\text{KF}} (x')$$

Dans le tableau XXII, nous avons rassemblé les valeurs de $\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KF}}^0$ et $\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^0$, calculées en utilisant un développement des logarithmes des coefficients d'activités à deux termes, pour la température 600K.

La figure 51 est tracée en fonction des données numériques de ce tableau. Elle illustre le principe de la méthode. La température a été choisie de façon que l'itération soit particulièrement représentative ; les courbes des potentiels chimiques ont deux extremum. Les parties de ces courbes relatives aux équilibres stables et qui sont utilisables dans le calcul graphique correspondent à :

$$\frac{d\mu_{\text{KOH}}}{dx} < 0$$

$$\frac{d\mu_{\text{KF}}}{dx} > 0$$



- Figure 51 -

Partant d'un point M de l'une des courbes (ici nous avons pris le minimum de la courbe μ_{KOH}), on trace une horizontale qui rencontre l'autre branche correspondant à un domaine où la phase est stable en un point N'_1 . Ce point est reporté en N'_1 sur l'autre courbe (μ_{KF}) et on trace l'horizontale $N'_1 M'_1$.

Le point M'_1 est reporté en M_2 sur la courbe $\mu_{\text{KOH}}(x)$; on obtient ensuite, par le même processus, N_2 , $N'_2 M'_2 \dots$

On recommence jusqu'à ce que les points M'_p et M_{p+1} correspondent à la même composition.

Les deux points conjugués ont pour composition les abscisses de M'_p et N'_p .

γ - Développement limité à trois termes

Les expressions des potentiels chimiques sont :

$$\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KOH}}^{\circ} = a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + RT \log (1-x)$$

$$\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^{\circ} = b_2 (1-x)^2 + b_3 (1-x)^3 + b_4 (1-x)^4 + RT \log x$$

avec

$$b_4 = a_4$$

$$b_3 = -a_3 - \frac{8}{3} a_4$$

$$b_2 = a_2 + \frac{3}{2} a_3 + 2a_4$$

Pour calculer les coefficients, il suffit, en principe, de trois points expérimentaux, à températures quelconques, ou d'un point quelconque et du point critique, ou encore, d'un couple de points conjugués et du point critique.

TABLEAU XXII

Système KOH-KF

Calcul des potentiels chimiques $\mu - \mu^0$
à la température 600 K
(Cas d'un développement à deux coefficients)

x	$\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KOH}}^0$	$\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^0$
0,00	0	- ∞
0,10	- 117	-
0,20	- 220	- 423
0,30	- 300	- 172
0,40	- 350	- 78
0,45	- 361	- 64
0,50	- 362	- 62
0,55	- 353	- 63
0,60	- 337	- 81
0,65	- 313	- 94
0,70	- 290	- 106
0,75	- 275	- 113
0,80	- 269	- 116
0,85	- 299	- 107
0,90	- 465	- 86
1,00	- ∞	0

L'utilisation d'un point quelconque de la courbe de démixture n'est pas possible puisqu'on ne sait pas calculer l'équation de la courbe de démixture.

Nous avons donc employé, pour le calcul des coefficients le point critique et un couple de points conjugués, ce qui conduit à un système de quatre équations à quatre inconnues :

$$(a) \quad \frac{\partial \mu_{\text{KOH}}}{\partial x} = 0 \quad \text{au point critique (}\xi\theta\text{)}$$

$$(b) \quad \frac{\partial^2 \mu_{\text{KOH}}}{\partial x^2} = 0 \quad \text{" " "}$$

6-19

$$(c) \quad \mu_{\text{KOH}}(x) = \mu_{\text{KOH}}(x')$$

$$(d) \quad \mu_{\text{KF}}(x) = \mu_{\text{KF}}(x')$$

où x et x' sont les compositions, évaluées en fractions molaires des points conjugués de la courbe de démixture, à la température T .

On calcul les coefficients en utilisant trois des quatre équations. Si les points expérimentaux sont définis avec précision et si les hypothèses de calcul sont valables, la quatrième équation devra être vérifiée par les valeurs numériques obtenues pour les coefficients a_2 a_3 a_4 , b_2 b_3 b_4 .

Il faut remarquer que x et x' sont difficiles à déterminer directement en même temps. En général, l'une des compositions est obtenue par interpolation entre deux points expérimentaux de la courbe de démixture.

En utilisant les équations 6-19 a, b et c, on arrive au système :

$$6-20 \quad \begin{cases} 2a_2\xi + 3a_3\xi^2 + 4a_4\xi^3 = \frac{R\theta}{1-\xi} \\ 2a_2 + 6a_3\xi + 12a_4\xi^2 = \frac{R\theta}{(1-\xi)^2} \\ a_2(x^2-x'^2) + a_3(x^3-x'^3) + a_4(x^4-x'^4) = RT \log \frac{1-x'}{1-x} \end{cases}$$

avec $R = 1,987$ $\theta = 691 \text{ K}$ $\xi = 0,630$
 $T = 563 \text{ K}$ $x = 0,737$

Pour x' , nous avons pris la valeur $x' = 0,466$ obtenue par interpolation.

La résolution des équations 6-20 conduit à :

$$\begin{array}{ll} a_2 = - 27.537 & b_2 = - 5.641 \\ a_3 = + 62.322 & b_3 = + 33.126 \\ a_4 = - 35.793 & b_4 = - 35.793 \end{array}$$

b - Contrôle des hypothèses de calcul

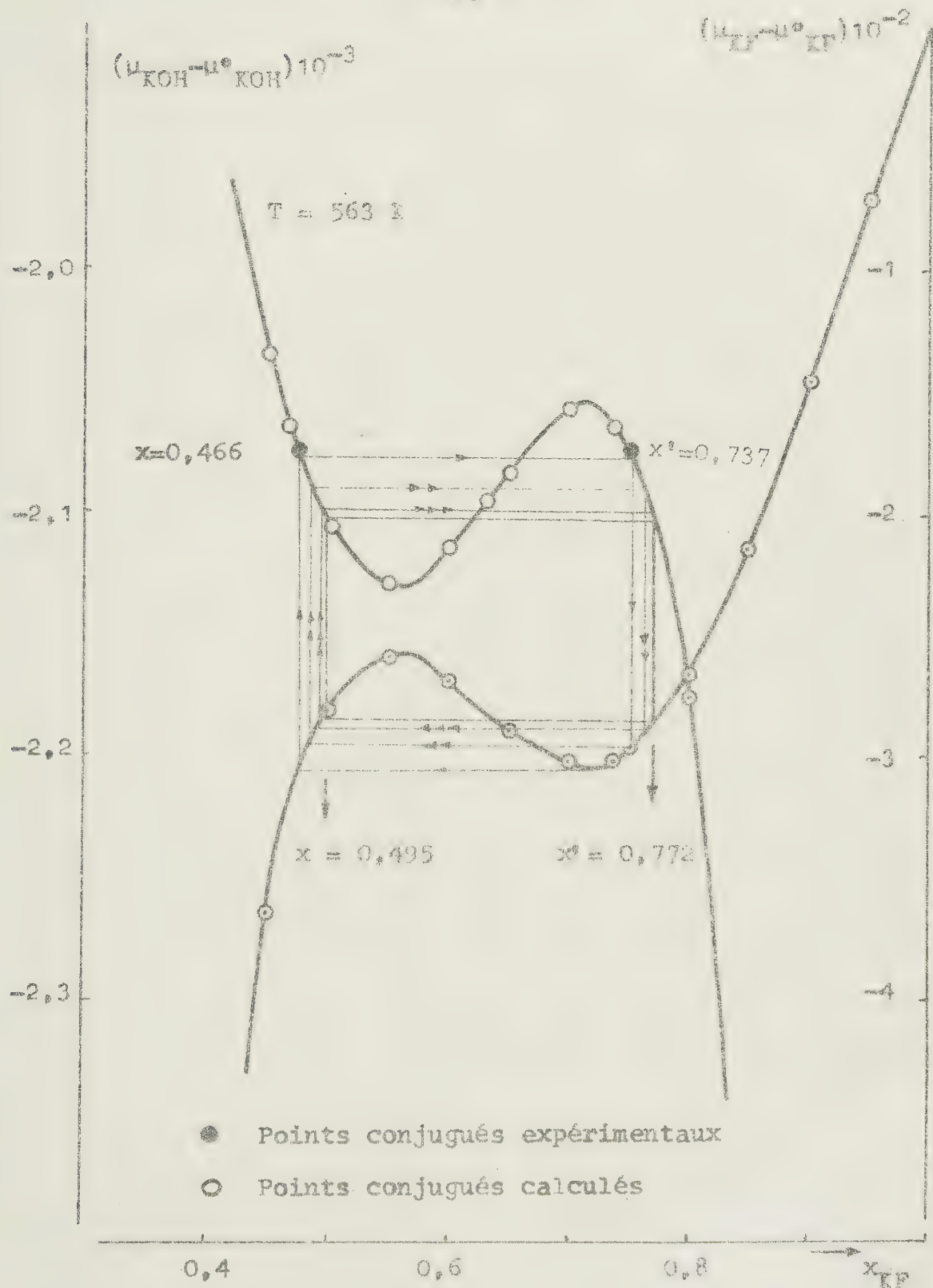
En reportant dans les relations 6-19 c et d, on obtient à la température 563 K :

$$\mu_{\text{KOH}}(0,737) = \mu_{\text{KOH}}(0,466)$$

$$\mu_{\text{KF}}(0,737) = - 302,3$$

$$\mu_{\text{KF}}(0,466) = - 329,1$$

La figure 52 qui exprime les valeurs de $\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KOH}}^\circ$ et de $\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^\circ$ en fonction de x à la température 563 K montre que les points d'abscisses 0,737 et 0,466 ne sont pas conjugués sur la courbe théorique de démixtion, établie avec trois coefficients.



- Figure 52 -

Les points conjugués calculés par itération graphique correspondent aux valeurs :

$$x = 0,495 \quad ; \quad x' = 0,772$$

L'écart entre les points expérimentaux et les points calculés est de l'ordre de 5 %.

Etant données les difficultés rencontrées au cours de l'étude expérimentale d'une démixtion à l'état solide et la précision qui en résulte, on peut considérer que l'accord entre le calcul et l'expérience est très satisfaisant.

Il est inutile de poursuivre le développement au-delà de trois termes. Les hypothèses de départ :

- régularité,
- développement de MARGULES

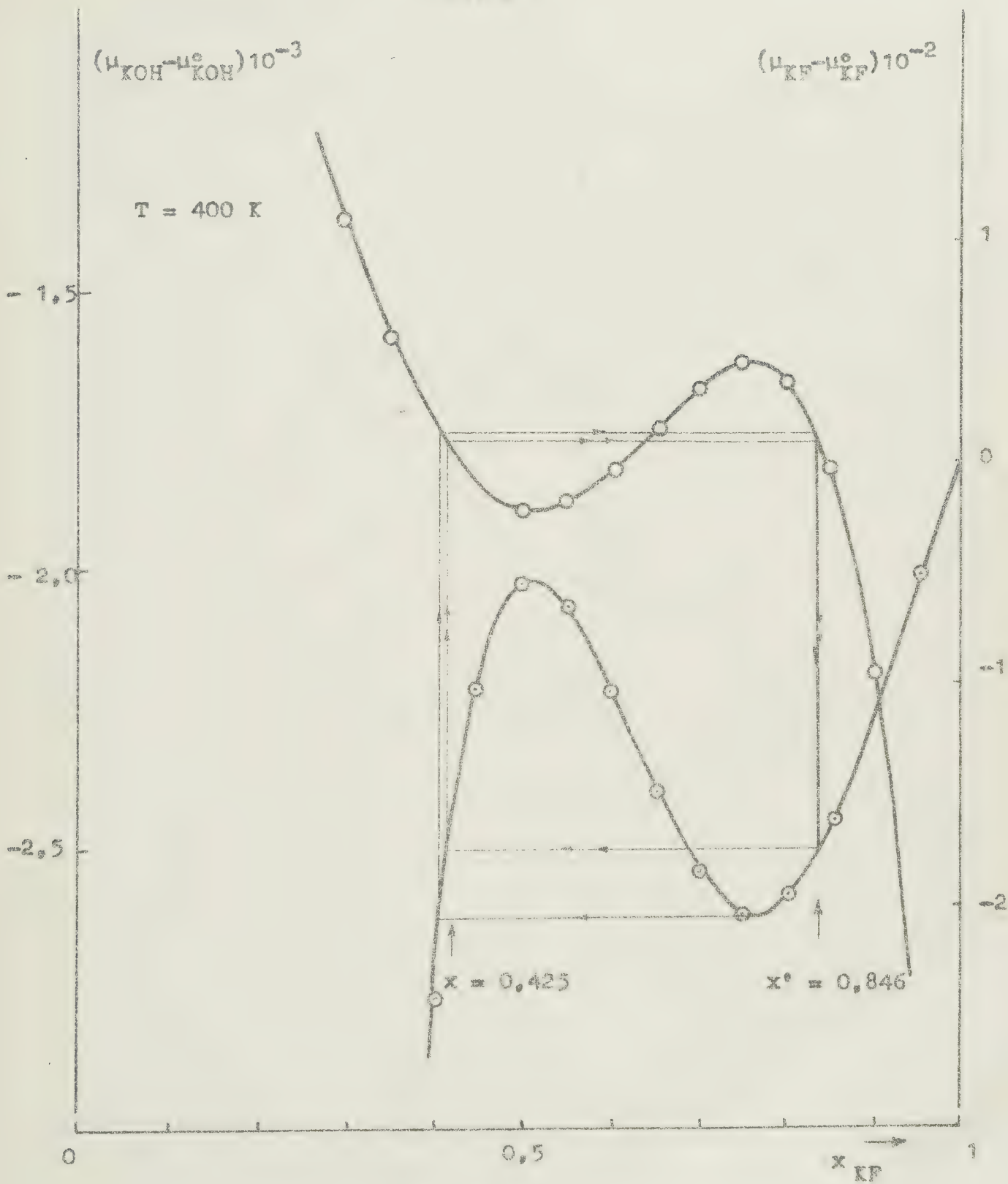
se trouvent justifiées par le résultat obtenu.

c Coefficients d'activité du système

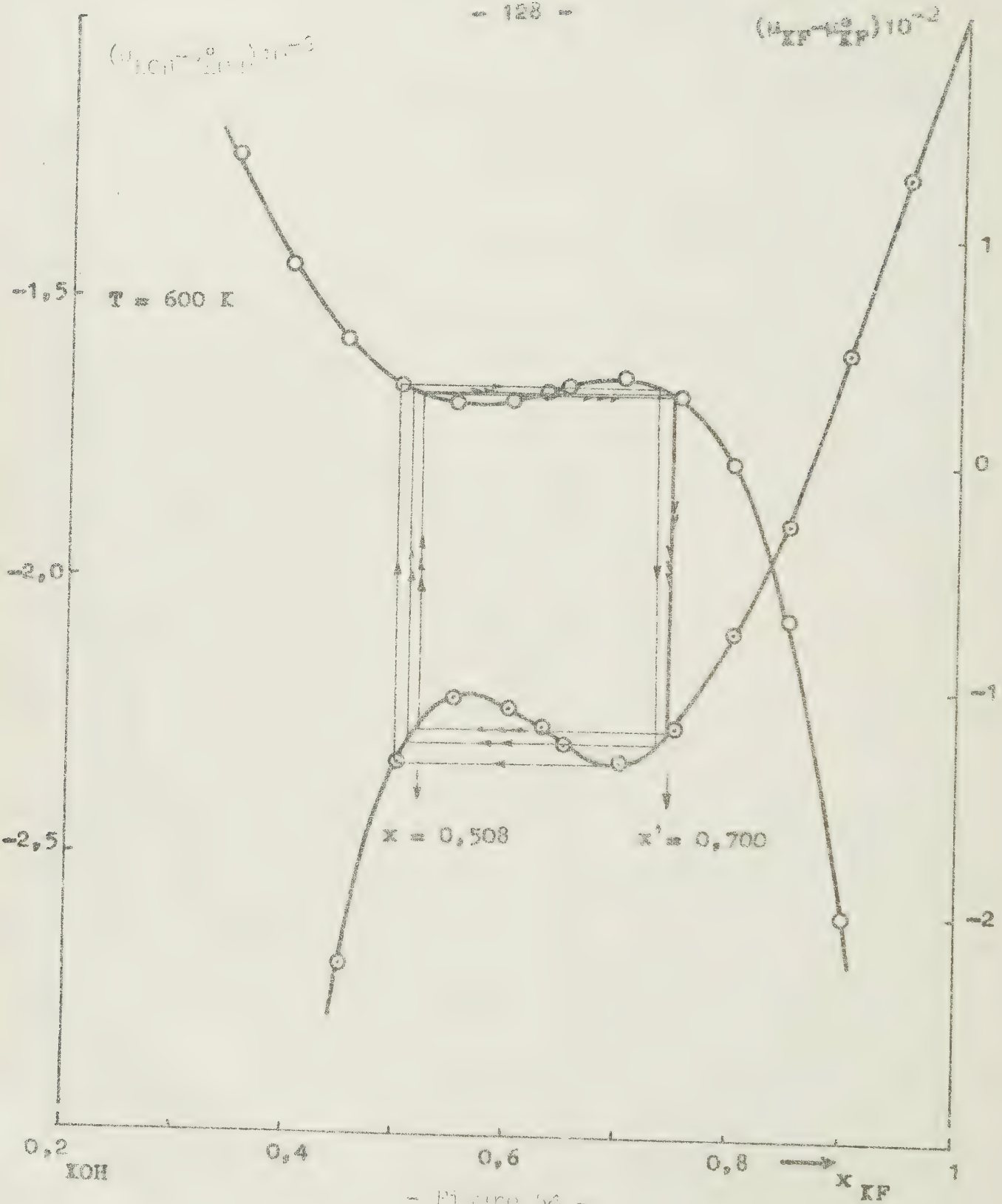
Les potentiels chimiques $\mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{KOH}}^0$; $\mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{KF}}^0$, ainsi que les activités moyennes des constituants $a_{\text{KOH}} = \Gamma_{\text{KOH}}(1-x)$ et $a_{\text{KF}} = \Gamma_{\text{KF}} \cdot x$ ont été calculées à plusieurs températures, au dessus et au dessous du point critique.

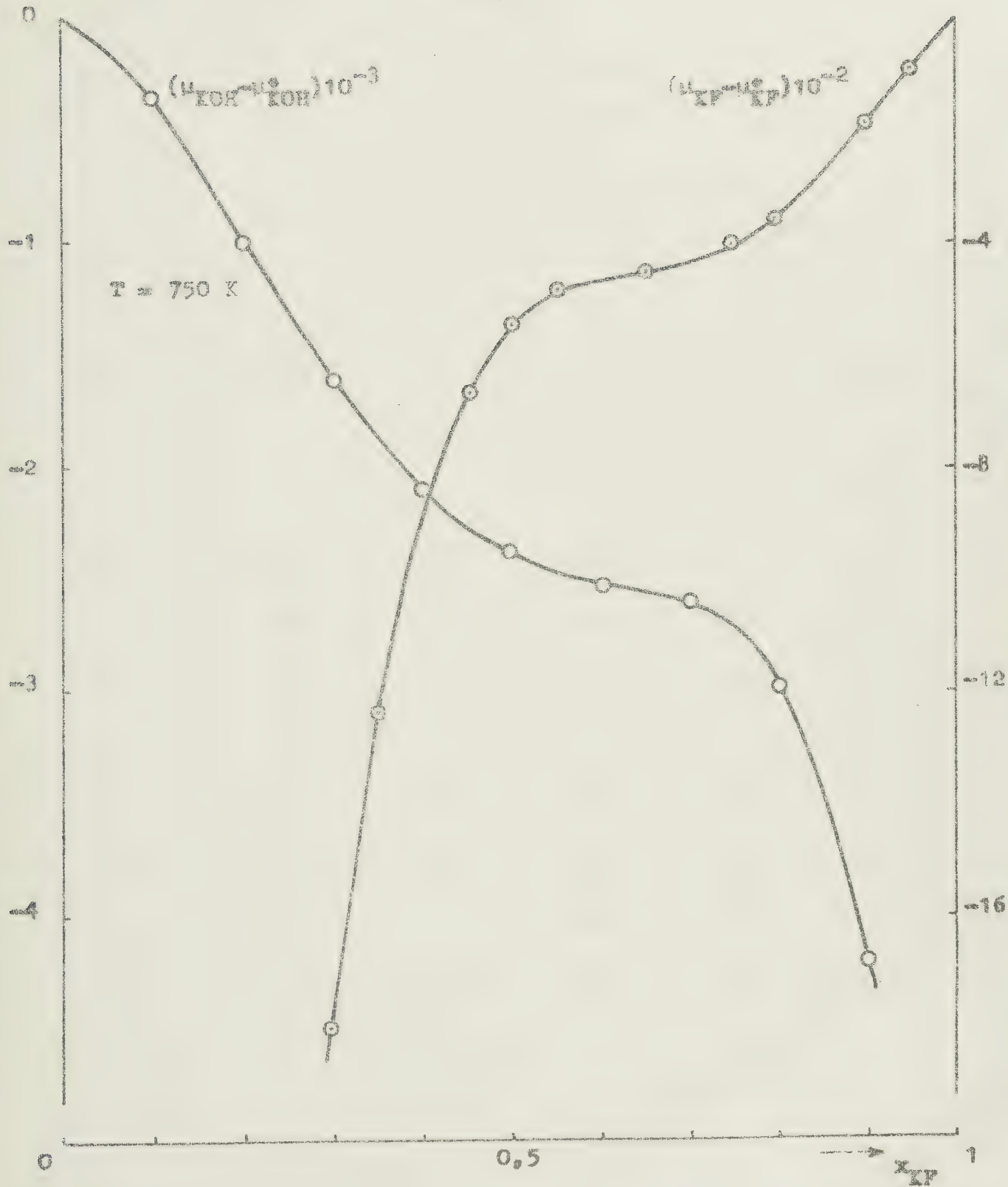
Les résultats sont présentés dans les tableaux XXIII et XXIV et sur les figures 52 à 56.

Sur certaines courbes, on observe un domaine où l'un des constituants présente une déviation positive par rapport à l'idéalité tandis que l'autre a une déviation négative. Ce résultat n'est pas fortuit, il est lié à la position du maximum critique ainsi que le montre le calcul de l'appendice 2 effectué pour des raisons de simplicité en utilisant un développement en série à deux coefficients.



- Figure 53 -





- Figure 55 -

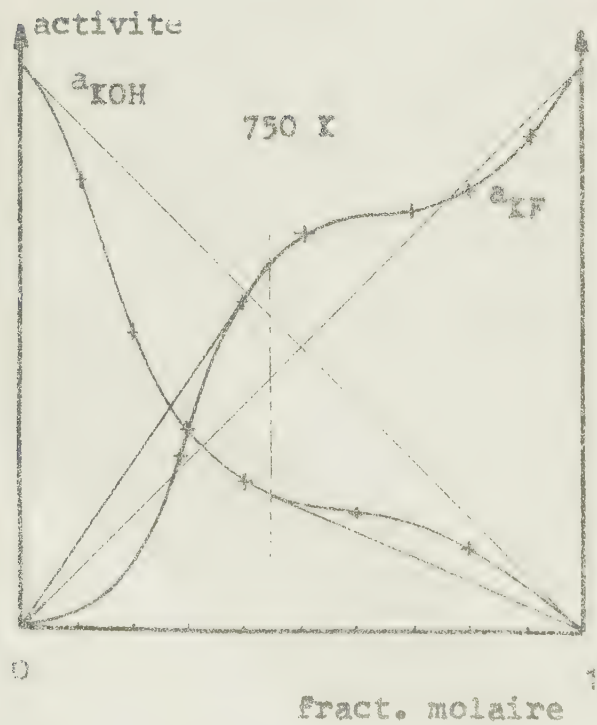
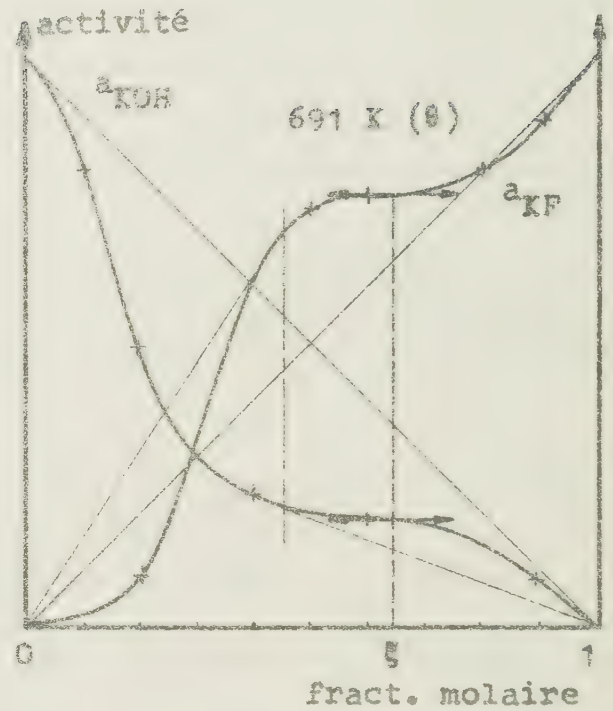
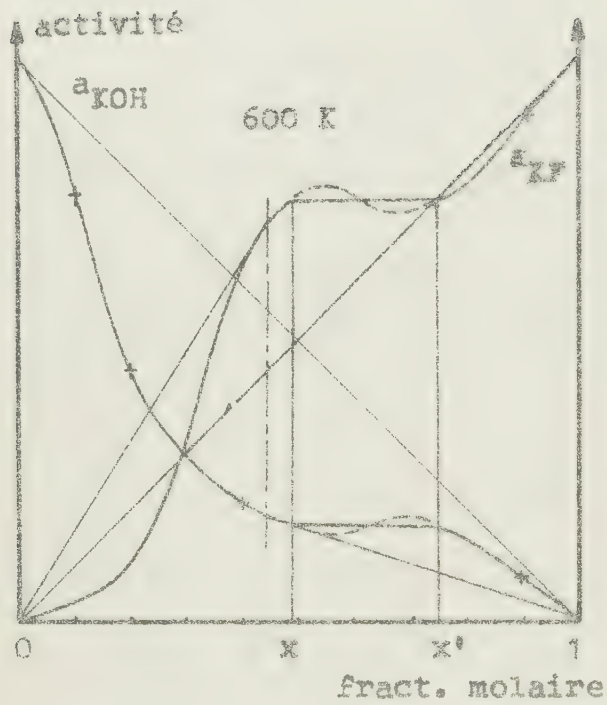
TABMEAU XXIII

Systeme KOH-KF

Calcul des potentiels chimiques
dans le cas d'un développement à 3 termes

x	$\mu_{KF} - \mu^o_{KF}$					
	750 K	691 K	650 K	600 K	500 K	400 K
0	0	0	0	0	0	0
0,1	- 373	- 361	- 352	- 342	- 321	- 300
0,2	- 992	- 966	- 948	- 926	- 881	- 837
0,3	- 1617	- 1575	- 1546	- 1510	- 1439	- 1369
0,4	- 2094	- 2035	- 1993	- 1942	- 1841	- 1739
0,5	- 2363	- 2282	- 2226	- 2157	- 2019	- 1881
0,6	- 2455	- 2348	- 2273	- 2182	- 2000	- 1818
0,7	- 2504	- 2363	- 2265	- 2145	- 1906	- 1667
0,8	- 2773	- 2585	- 2454	- 2294	- 1974	- 1654
0,9	- 3787	- 3517	- 3329	- 3100	- 2643	- 2185
1	- ∞	- ∞	- ∞	- ∞	- ∞	- ∞

x	$\mu_{KF} - \mu_{KF}^0$					
	750 K	691 K	650 K	600 K	500 K	400 K
0	- ∞	- ∞	- ∞	- ∞	- ∞	- ∞
0,1	- 7336	- 7066	- 6879	- 6650	- 6192	- 5735
0,2	- 3709	- 3520	- 3389	- 3229	- 2910	- 2590
0,3	- 1790	- 1649	- 1551	- 1431	- 1192	- 953
0,4	- 880	- 772	- 698	- 607	- 425	- 243
0,5	- 540	- 458	- 402	- 333	- 195	- 58
0,6	- 460	- 400	- 359	- 308	- 206	- 105
0,7	- 435	- 393	- 364	- 332	- 257	- 187
0,8	- 351	- 324	- 306	- 284	- 240	- 195
0,9	- 184	- 172	- 163	- 152	- 132	- 111
1	0	0	0	0	0	0



KOH - KF

Courbes d'activités

Calcul effectué à l'aide
d'un développement de MARGULES
limité à 3 termes

TABLEAU XXIV

Système KOH-KF

Calcul des activités a_{KOH} et a_{KF}
dans le cas d'un développement à 3 termes

x	a_{KOH}			a_{KF}		
	750 K	691 K	600 K	750 K	691 K	600 K
0	1	1	1	0	0	0
0,1	0,778	0,768	0,750	0,0072	0,0058	0,0037
0,2	0,513	0,494	0,459	0,083	0,076	0,066
0,3	0,337	0,317	0,281	0,300	0,300	0,301
0,4	0,245	0,227	0,196	0,554	0,569	0,601
0,5	0,250	0,189	0,163	0,696	0,716	0,756
0,6	0,192	0,180	0,160	0,734	0,747	0,772
0,7	0,186	0,178	0,165	0,747	0,751	0,756
0,8	0,155	0,152	0,147	0,790	0,789	0,788
0,9	0,078	0,077	0,074	0,883	0,884	0,880
1	0	0	0	1	1	1

Un test simple permet de contrôler la cohérence des résultats obtenus dans le calcul des activités (figure 56). Lorsque la tangente à la courbe a_{KOH} passe par l'origine, la tangente à la courbe a_{KF} , au point de même abscisse passe par le point P d'abscisse $x = 1$.

d - Courbe de démixtion

La figure 57 présente l'ensemble des résultats obtenus pour le système KOH-KF.

La courbe expérimentale est reproduite avec une approximation satisfaisante en prenant un développement de $\log \Gamma$ à trois termes.

La composition du point eutectoïde déduite du calcul serait $x = 0,45$ au lieu de $0,382$.

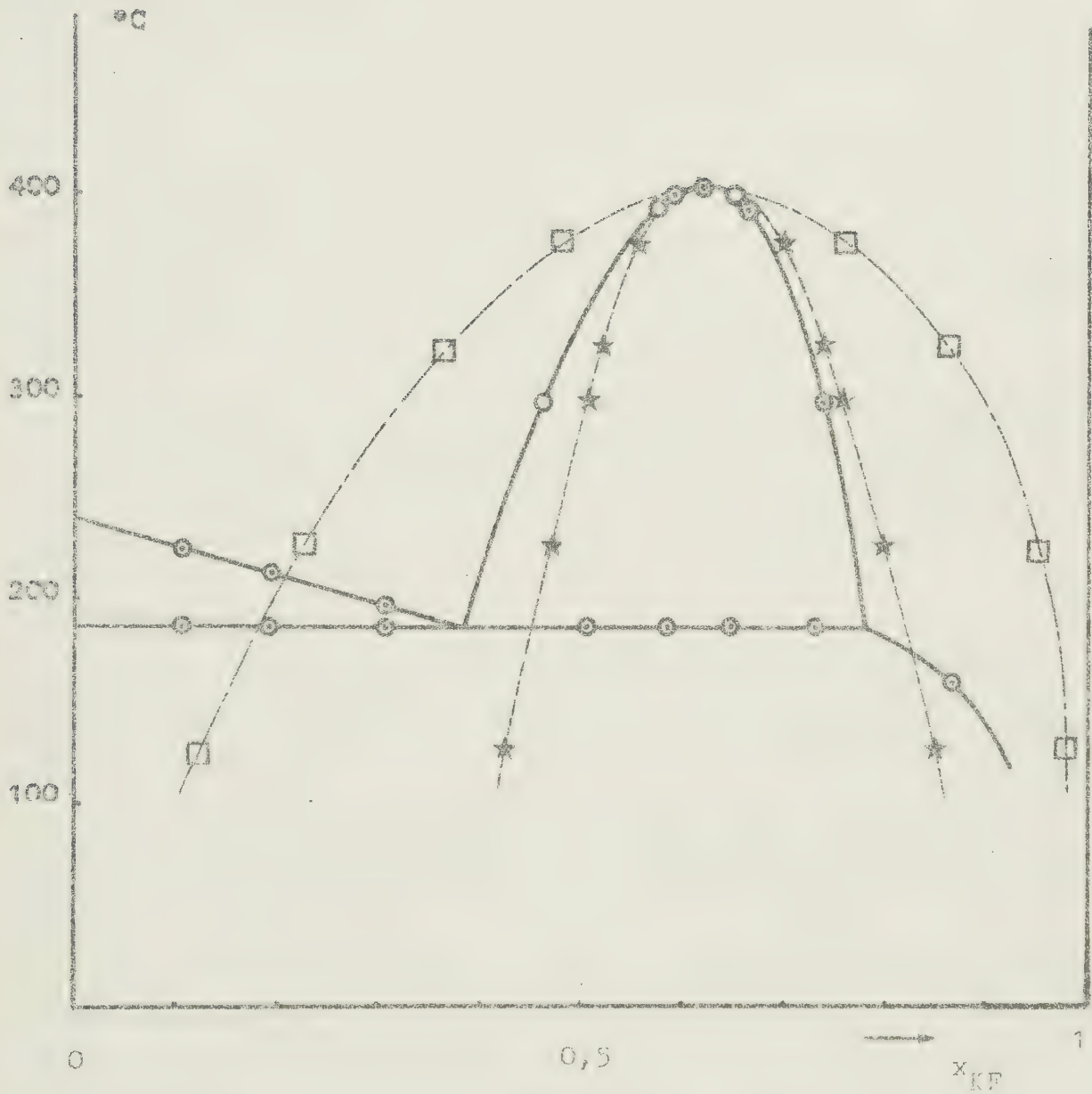
L'utilisation d'un développement à quatre termes permettrait de reproduire la courbe expérimentale avec plus d'exactitude, mais n'aurait pas grande signification, comme nous l'avons déjà indiqué, en raison des erreurs expérimentales qui résultent des difficultés d'obtention de l'équilibre.

e - Chaleurs molaires partielles de dissolution des constituants

De façon générale, l'enthalpie molaire partielle d'un constituant de système est donnée par :

$$6-21 \quad \bar{h}_i = - T^2 \frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} = h_i^0 - RT^2 \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T}$$

La quantité $- RT^2 \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial T}$ représente l'enthalpie molaire partielle d'excès (ou de mélange) du constituant i.



- Figure 57 -

- points expérimentaux
- points calculés (règle d'homothétie)
- " " (développement à 2 termes)
- ★ " " (" " " 3 ")

Dans le cas d'une solution régulière, l'enthalpie d'excès prend une forme particulièrement simple et s'exprime directement à partir du coefficient d'activité du constituant considéré :

$$6-21 \quad \Delta \bar{h}_i = \bar{h}_i - h_i^o = - RT^2 \frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial T} = RT \text{Log} \gamma_i$$

L'enthalpie molaire intégrale de dissolution est donnée par :

$$\Delta h = \sum_i \Delta \bar{h}_i x_i = - T^2 \frac{\partial g/T}{\partial T}$$

où g est l'enthalpie libre molaire : $\sum_i \mu_i x_i$

Dans le cas présent, en appliquant les relations

6-4 :

$$g = \frac{(1-x)(1-\delta_1)}{D} \mu_{\text{KOH}} + \frac{x(1-\delta_2)}{D} \mu_{\text{KF}} + \frac{(1-x)\delta_1 + x\delta_2}{D} \mu_{\text{K}^+} +$$

6-22

$$\frac{(1-x)\delta_1}{D} \mu_{\text{OH}^-} + \frac{x\delta_2}{D} \mu_{\text{F}^-}$$

avec $D = (1-x)(1+\delta_1) + x(1+\delta_2)$

En écrivant :

$$\mu_{\text{OH}^-} = \mu_{\text{KOH}} - \mu_{\text{K}^+} \quad \mu_{\text{F}^-} = \mu_{\text{KF}} - \mu_{\text{K}^+}$$

et, en remplaçant dans 6-22, on obtient :

$$6-23 \quad g = \frac{1-x}{D} \mu_{\text{KOH}} + \frac{x}{D} \mu_{\text{KF}}$$

$$\Delta h = \frac{1-x}{D} RT^2 \frac{\partial \text{Log} \Gamma_{\text{KOH}}}{\partial T} - \frac{x}{D} RT^2 \frac{\partial \text{Log} \Gamma_{\text{KF}}}{\partial T}$$

Comme la solution est régulière :

$$6-24 \quad \Delta h = \frac{1-x}{D} RT \text{Log} \Gamma_{\text{KOH}} + \frac{x}{D} RT \text{Log} \Gamma_{\text{KF}}$$

Si nous supposons, comme nous l'avons fait précédemment, que KOH et KF sont totalement ionisés : $\delta_1 = \delta_2 = 1$ et $D = 2$.

On peut écrire :

$$6-25 \quad \Delta h = (1-x) \cdot \frac{RT}{2} \text{Log } \Gamma_{\text{KOH}} + x \cdot \frac{RT}{2} \text{Log } \Gamma_{\text{KF}}$$

$$\frac{RT}{2} \text{Log } \Gamma_{\text{KOH}} = \Delta \bar{h}_{\text{KOH}} \quad \text{et}$$

$$\frac{RT}{2} \text{Log } \Gamma_{\text{KF}} = \Delta \bar{h}_{\text{KF}}$$

peuvent être considérées comme les enthalpies molaires partielles de dissolution des constituants KOH et KF.

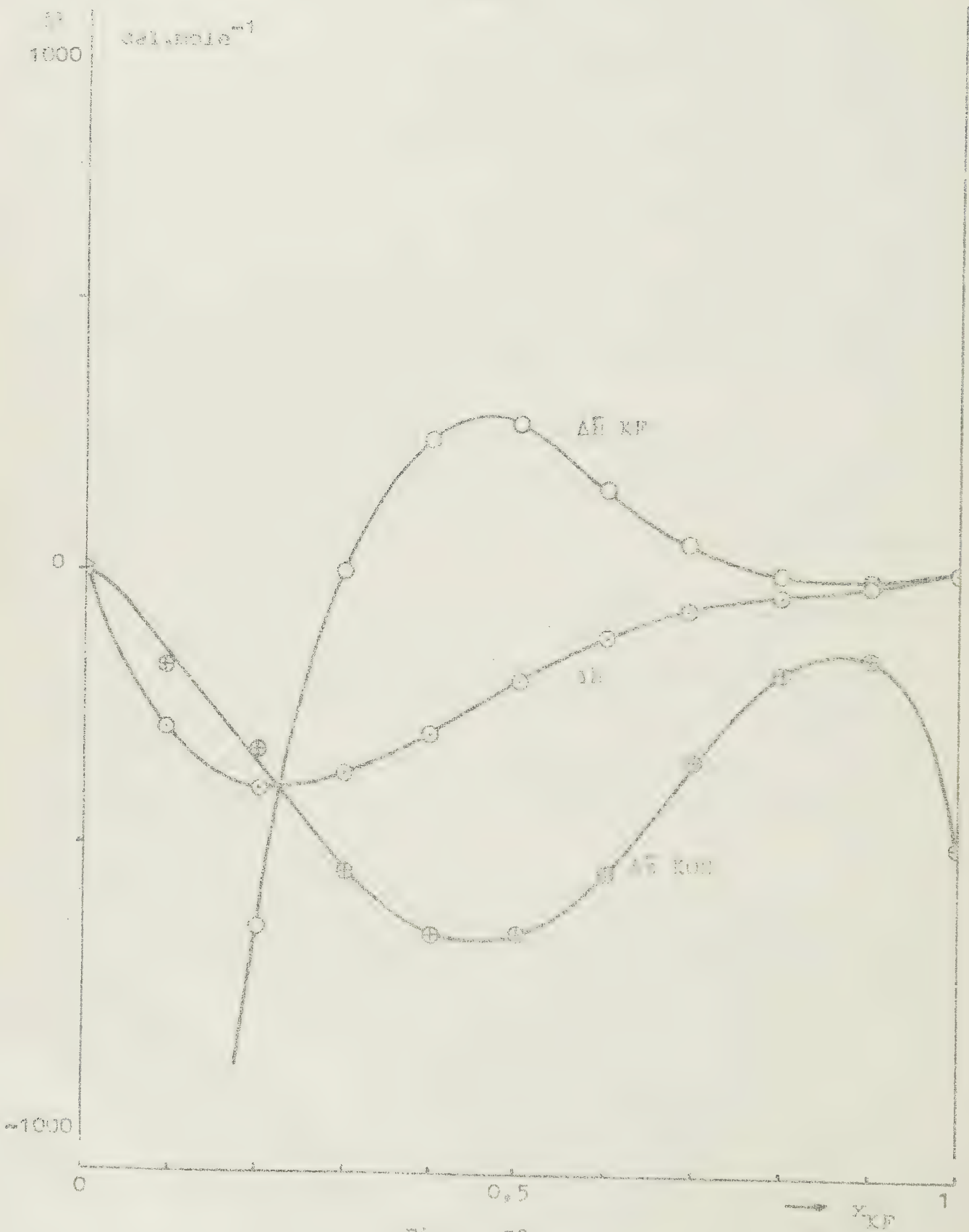
Les courbes d'enthalpies molaires partielles et globale de dissolution des constituants ont été tracées dans la figure 58. Les valeurs numériques sont données dans le tableau XXV.

Interprétation des résultats

Nous avons traduit la dissymétrie des courbes de démixture (aux erreurs d'expérience, près) en utilisant pour $RT \text{Log } \Gamma_i$ un développement de MARGULES comportant trois termes.

L'hypothèse de régularité émise au cours de ce travail est caractérisée par la condition : entropie d'excès nulle.

Il serait nécessaire de déterminer directement, par des mesures calorimétriques, la valeur de l'enthalpie mais l'existence d'un palier eutectoïde à 459 K rend très difficiles de telles mesures.



- Figure 58 -

TABLEAU XXV

Système KOH-KF

Enthalpie de mélanges (en cal.mole⁻¹)

x	$\bar{\Delta}h_{\text{KOH}} = \frac{1}{2} \sum a_i x^i$	$\bar{\Delta}h_{\text{KF}} = \frac{1}{2} \sum b_i (1-x)^i$	$\Delta h = (1-x)\bar{\Delta}h_{\text{KOH}} + x\bar{\Delta}h_{\text{KF}}$
0	0	- 4154	0
0,1	- 108	- 1952	- 293
0,2	- 330	- 655	- 395
0,3	- 543	+ 2	- 380
0,4	- 667	+ 243	- 303
0,5	- 666	+ 247	- 209
0,6	- 545	+ 151	- 123
0,7	- 355	+ 48	- 73
0,8	- 188	- 9	- 45
0,9	- 157	- 16	- 30
1	- 504	0	0

C O N C L U S I O N S

Nous avons étudié les diagrammes d'équilibre des systèmes binaires :



Une étude de ces diagrammes avait été réalisée par analyse thermique et mesures de solubilité (10). Nous avons précisé, au moyen d'une méthode radiocristallographique, le tracé des lacunes de miscibilité qui se manifestent à l'intérieur des zones de solutions solides.

Les conditions d'obtention des phases en équilibre et les traitements thermiques nécessaires ont été préalablement étudiés.

La plupart des renseignements cristallographiques relatifs aux phases pures étaient connus, à l'exclusion de ceux concernant en particulier RbOH_α , CsOH_α et RbF . Ils ont été établis au cours de ce travail.

Les hydroxydes NaOH , KOH , RbOH et CsOH se présentent sous deux formes : la variété α , appartenant au groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$ (cubique à faces centrées) et la variété β , stable à basse température (orthorhombique dans le cas de NaOH et KOH).

Les fluorures présentent le même groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$ c.f.c.). Il en est de même pour les chlorures, exception faite du chlorure de césium qui se présente sous deux variétés allotropiques : groupe $Fm\bar{3}m$ (c.f.c.) à température supérieure à 539°C et groupe $Pm\bar{3}m$ (cubique primitif) au dessous.

Les courbes de démixtion observées sont dissymétriques et la température critique θ diminue quand on passe pour un même anion du cation Na^{+} au cation Cs^{+} et pour un même cation des fluorures aux chlorures.

La dissymétrie de la courbe de démixtion est plus accentuée dans le cas des systèmes MOH-MCl que dans celui des systèmes MOH-MF .

Dans le tableau XXVI, nous avons groupé les données relatives aux différences ΔH_{ret} entre les énergies réticulaires des constituants purs, Δa_0 entre les paramètres de la maille de chacun d'eux et aux coordonnées critiques θ et ξ . L'évolution de ΔH_{ret} est parallèle à celle de θ .

Un essai d'exploitation thermodynamique des résultats nous a permis, dans le cadre de l'hypothèse de régularité, de donner une expression des coefficients d'activité et une évaluation des enthalpies molaires partielles et globale de mélange du système KOH-KF .

Une expression des logarithmes des coefficients d'activité sous la forme d'un développement de MARGULES à trois termes permet de retrouver, par le calcul, avec une bonne approximation, la courbe de démixtion du système KOH-KF et de vérifier ainsi la validité de l'hypothèse de régularité des solutions solides étudiées.

TABLEAU XXIX

SYSTEMES	$\Delta H_{\text{rét}}^H$ (Kcal mole ⁻¹)	Δa_0 (Å)	Résultat	ξ (% mol. en IX)	θ (°C)
NaOH - NaF	18	0,37	démixtion	Péritexie à 370°C (8)	
KOH - KF	15,5	0,44	démixtion	64 $\pm$ 1	414 $\pm$ 3
RbOH - RbF	12,6	0,35	démixtion	66 $\pm$ 1	322 $\pm$ 3
CSOH - CsF	11,6	0,42	démixtion	53,4 $\pm$ 1	363 $\pm$ 3
NaOH - NaCl	17	0,63	démixtion	Péritexie à 355°C (6)	
NOH - KOH	16,5	0,55	démixtion	74,4 $\pm$ 1	389 $\pm$ 3
LiOH - LiCl	15,4	0,58	démixtion	73,5 $\pm$ 1	352 $\pm$ 3
2NaOH - NaCl	14,4	0,55	Pas de démixtion*		

* La température n'a pas pu être conservée au-dessus du palier eutectoïde.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - L. CARBONNEL, Thèse, Paris, 1961
- 2 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et Collaborateurs, Rev. Chim. min., 1, 451, 1964
- 3 - A. TRANQUARD, Thèse, Lyon, 1965
- 4 - C. BOSTVIRONNOIS, Thèse, Lyon, 1968
- 5 - J.J. COUNIOUX, Thèse, Lyon, 1969
- 6 - R. COHEN-ADAD, C. RUBY et M.J. PICHON, C.R. Acad. Sc., 260, 2200, 1965
- 7 - R. COHEN-ADAD et C. RUBY, C.R. Acad. Sc., 263, 1014, 1966
- 8 - C. RUBY, C.R. Acad. Sc., 264, 1172, 1967
- 9 - C. RUBY, A. SEBAOUN et J.C. VOUILLON, C.R. Acad. Sc., 267, 1043, 1968
- 10 - C. RUBY, Thèse, Lyon, 1969
- 11 - G. SCARPA, Atti. Lincei, 5.24.II, p. 476, 1915
- 12 - G. SCARPA, Atti. Lincei, 5.24.I, p. 955, 1915
- 13 - G. SCARPA, Atti. Lincei, 5.24.I, p. 738, 1915
- 14 - G.M. UNZHAKOV, Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 87, 87, 1952
- 15 - ANTROPOFF et SOMMER, Z. Phys. Chem., 123, 162, 1926
- 16 - G.M. UNZHAKOV et N. RESHETNIKOV, Izvest. fig. Khim. Nauk. Issl. Irkustk., U 2-23, 1953
- 17 - N.I. VILUTIS et N.A. RESHETNIKOV, Izvest. Sibir. Otdel. Akad. Nauk. S.S.S.R. n° 9-88-100, 1960
- 18 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et J. CHOUCROUN, Bull. Soc. Chim., 146-148, 1959

- 19 - M. MICHAUD, Thèse, Paris, 1967
- 20 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD, M. MICHAUD et A. TRANQUARD,
C.R. Acad. Sc., 246, 3249, 1958
- 21 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et C. FERLIN, C.R. Acad. Sc.,
256, 5580, 1963
- 22 - T. DOUGLAS et DEVER, J. Am. Chem. Soc., 76, 4826, 1954
- 23 - M. BREDIG, C. JOHNSON et N. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 77,
307, 1955
- 24 - F. JEAGER, Z. anorg. Chem., 101, 185, 1917
- 25 - T.N. SUMAROKOVA, Izveat. Akad. Nauk. Kazakh. S.S.S.R.,
n° 1, 3, 11, 1957
- 26 - A. SEYEJEDI et G. PETIT, C.R. Acad. Sc., 249, 505, 1959
- 27 - PLATO, Z. Physik. Chem., 58, 350, 1907
- 28 - F. JEAGER, Z. anorg. Chem., 101, 177, 1917
- 29 - SHEMTSCHUSHUY et RAMBACH, Z. anorg. Chem., 65, 405, 1910
- 30 - VAN LAAR, Z. anorg. Chem., 146, 270, 1925
- 31 - F. JEAGER, Z. anorg. Chem., 101, 180, 1917
- 32 - DANA et H. FOOTE, Chem. Met. Eng., 22, 63, 1920
- 33 - H. KEITEL, N. Jb. Min. Beilagebd, 52, 378, 1925
- 34 - SHEMTSCHUSHUY et RAMBACH, Z. anorg. Chem., 65, 405, 1910
- 35 - SHEMTSCHUSHUY et RAMBACH, Z. anorg. Chem., 65, 424, 1909,
A. DWORKIN et M. BREDIG, J. phys. Chem., 64, 269, 1960,
G. SUTRA, Colloques Inter C.N.R.S., 39, 1952
- 36 - S. PROCOPIU, C.R. Acad. Sc., 224, 264, 1947,
PLATO, Z. Physik. Chem., 55, 734, 1906
- 37 - SHEMTSCHUSHUY et RAMBACH, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 41,
1785, 1909

- 38 - A. SEBAOUN, Thèse 3ème Cycle, Lyon, 1968
- 39 - A.S. DWORSKIN et M.A. BREDIG, J. Phys. Chem., 64; 269-272, 1960
- 40 - WARTENBERG et SCHULZ, Z. Elektrochemie, 27, 569, 1921
- 41 - Fiches A.S.T.M. n° 4-0708 1-1173 1-1054
 4-0857 15-895 15-890 1-0872
 4-0664 4-0793 4-0726 5-0607
 5-0628 4-0587 6-0289 4-0463
- 42 - R.W.G. WYCKOFF et E.W. POSNJAK, J. Wash. Acad. Sc., 13, 393-397, 1923
- 43 - L. PAULING, Nature of the Chemical Bond, Third Edition, Cornell, Ithaca, 1960
- 44 - D.F.C. MORRIS, Acta Cryst., 9, 197, 1956
 D.F.C. MORRIS, J. inorg. nuclear Chem., 4, 8, 1956
- 45 - R.A. SWALIN, Thermodynamics of solids, John Wiley & Sons, p. 71, 1962
- 46 - C.F. BELL et K.A.K. LOTT, Modern Approach to inorganic Chemistry (2ème Ed.), Butterworths, London, p. 51, 1966
- 47 - W. HUME-ROTHERY, G.V. RAYNOR, The structure of metals and alloys (Institute of Metals, London), 1954
 - W. HUME-ROTHERY, Atomic theory for the students of metallurgy (Institute of Metals, London), enlarged edition, 1960
 - W. HUME-ROTHERY, Elements of structural Metallurgy (Institute of metals, London), Monograph and report series, n° 26, 1961 a
- 48 - R. COHEN-ADAD et A. TRANQUARD, Bull. Soc. Chim., 1298, 1963
- 49 - A. TRANQUARD, Bull. Soc. Chim., 264, 1964
- 50 - A. TRANQUARD, Bull. Soc. Chim., 1641, 1964
- 51 - A.P. ROLLET et L. ANDRES, Bull. Soc. Chim., 847, 1931
- 52 - R. COHEN-ADAD et C. RUBY, C.R. Acad. Sc., 258, 6163, 1964
- 53 - THOMAS, Ann. Chim., 6, 367, 1951

- 54 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sc., 200, 1763, 1935
- 55 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sc., 202, 1863, 1936
- 56 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sc., 250, 2417, 1955
- 57 - A.P. ROLLET et G. VUILLARD, C.R. Acad. Sc., 241, 1908, 1955
- 58 - A.P. ROLLET et G. VUILLARD, C.R. Acad. Sc., 243, 1383, 1956
- 59 - G. VUILLARD, Thèse, Paris, 1957
- 60 - A. et J. POTIER, C.R. Acad. Sc., 242, 1474, 1956
- 61 - A. et J. POTIER, Bull. Soc. Chim., 1317, 1956
- 62 - R. COHEN-ADAD et M. MICHAUD, C.R. Acad. Sc., 242, 259, 1956
- 63 - R. BOUAZIZ, Thèse, Paris, 1961
- 64 - R. COHEN-ADAD, A. TRANQUARD et A. MARCHAND, Bull. Soc. Chim.,
1, 65, 1968
- 65 - NGUYEN-BA-CHANH, Thèse 3ème Cycle, Bordeaux, 1960
- 66 - NGUYEN-BA-CHANH, J. Chim. Phys., 61, 1428, 1964
- 67 - NGUYEN-BA-CHANH, J. Chim. Phys., 62, 569, 1965
- 68 - NGUYEN-BA-CHANH, Thèse, Bordeaux, 1965
- 69 - L. VEGARD, Z. Physik., 16, 5, 1921
- 70 - NACKEN, Tübingen Sitzb. Kgl. Preuss Akad., 192, 200, 1918
- 71 - TAMMAN, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 422-427, 1929
- 72 - KURNAKOV et ZEMCZUZNUJ, Z. anorg. Chem., 52, 188, 1907
- 73 - L.J. WOOD et E.B. THOMAS, J. Am. Chem. Soc., 56, 92, 1934
J. Am. Chem. Soc., 57, 822, 1935
- 74 - L.J. WOOD et H.L. LINK, J. Am. Chem. Soc., 60, 2320, 1938
- 75 - L.J. WOOD et H.L. LINK, J. Am. Chem. Soc., 62, 766, 1940
- 76 - J.A. VOGT et L.J. WOOD, J. Am. Chem. Soc., 66, 1259, 1944

- 77 - GMELINS, Handbook d, Anorg. Chemie. Syst. n° 22 (Anhang)
p. 7-12, 1942
- 78 - A.J. BUNK et G.W. TICHELAAR. Proc. Kon. Ned. Akad. v.
Wet B, 56, 375, 1953
- 79 - W.G. BURGERS et G.W. TICHELAAR. Proc. Kon. Ned. Akad. v.
Wet B, 57, 135, 1954
- 80 - R.A. ZVINCHUK et A.M. ELISTRATOV. Soviet Phys. Crist.,
8, 1964
- 81 - RUFF et PLATO, Berichte, 36, 2357, 1903
- 82 - I. PRIGOGINE et R. DEFAY. Thermodynamique chimique,
Tome II, Dunod Ed., 70, 1946

APPENDICE 1

Equilibres liquide-solide
des systèmes
KOH-KF, RbOH-RbF, CsOH-CsF

T A B L E A U 21-a

KOH-KF : Résultats expérimentaux

% molaire KF	% pondéral KF	eutectoïde °C	transfor- mation °C	solidus °C	liquidus °C	méthode ex- périmentale
0,00	0,00		244		405	A.T.
2,70	2,80	186	239	407	432	"
10,52	10,85	190	227	425	485	"
18,06	18,60	190	218	439	530	"
21,82	22,43	187	213			"
25,44	26,12				567	Solubilité
30,94	31,70	188		467	603	A.T.
39,23	40,07				657	Solubilité
42,77	43,63	186		489	657	A.T.
50,96	51,83	184	335	501	695	"
56,89	57,74	184	362	520	722	"
63,35	64,17			567		Solubilité
65,09	65,88	181	353		750	A.T.
71,98	72,68		270			"
74,27	74,93	184	229		786	"
78,64	79,22	186	177		796	"
79,82	80,38			657		Solubilité
86,39	86,80		137	761	820	A.T.
89,38	89,71			783	829	"
93,01	93,23		77	817	844	"
100,00	100,00				856	"

T A B L E A U 24 b

RbOH-RbF : Résultats expérimentaux

% molaire RbF	% pondéral RbF	eutectoïde °C	transfor- mation °C	solidus °C	liquidus °C	méthode ex- périmentale
0,00	0,00		235		380	A.T.
7,16	7,29	166	219	406	441	"
17,26	17,54	165	197	442	501	"
30,13	30,25	165	170	491	576	"
33,28	33,73				599	Solubilité
37,76	38,22	165	217	508	620	A.T.
48,93	49,42	167	296	555	670	"
58,72	59,19	165	352			"
59,04	59,50			599		Solubilité
64,11	64,55	163	370	640	720	A.T.
74,48	74,85	165	332	705	755	"
85,19	85,43			755	773	"
100,00	100,00				797	"

T A B L E A U 21 c

CsOH-CsF : Résultats expérimentaux

% molaire CsF	% pondéral CsF	eutectoïde °C	transfor- mation °C	solidus °C	liquidus °C	méthode ex- périmentale
0,00	0,00		215		346	A.T.
2,35	2,38	131	212		344	"
3,60	3,65	137	211			"
4,27	4,33	133	210		342	"
4,67	4,73	136	209		340	"
6,16	6,24	137	207		338	"
8,71	8,82	140	206		347	"
9,27	9,38	135	205		353	"
12,70	12,85	141	197		376	"
15,79	15,97				401	Solubilité
17,87	18,07	131	190		411	A.T.
19,20	19,41				420	Solubilité
19,91	20,12	140	176		421	A.T.
22,80	23,04	139	168		441	"
26,81	27,07	139	161	437	461	"
32,00	32,29			462	488	"
37,58	37,89	141	179	482	514	"
43,94	44,27	146	255	508	540	"
47,08	47,41	134	285			"
54,37	54,70	138	340	546	584	"
65,70	66,00	131	285	589	624	"
67,13	67,42	148	267	594	630	"
76,85	77,08			625	658	"
77,26	77,50	138		627	659	"
90,44	90,56	103		672	688	"
100,00	100,00				711	"

T A B L E A U 21 d

KOH-KCl : Résultats expérimentaux

% molaire KCl	% pondéral KCl	eutectoïde °C	transfor- mation °C	solidus °C	liquidus °C	méthode ex- périmentale
0,00	0,00		244		405	A.T.
2,81	3,71		233	395	405	"
5,95	7,75	139	223	391	405	"
8,85	11,43	137	209	390	405	"
8,89	11,48	144	209	389	405	"
11,80	15,11	145	199	388	399	"
14,59	18,51	146	185	388		"
18,09	22,70	144	174	392	403	"
19,38	24,21	146	167	394	410	"
21,64	26,85	147	158	396	421	"
27,98	34,05	148		400	447	"
31,61	38,05	150		403	471	"
31,77	38,22				472	Solubilité
37,23	44,07	146		406	509	A.T.
42,60	49,66				549	Solubilité
44,04	51,12	149		408	555	A.T.
53,97	60,90	148		412	615	"
58,74	65,42	148		421	636	"
58,74	65,42		351			R.X.
61,66	68,12	148		423	641	A.T.
65,37	71,49	150		432	669	"
69,53	75,20	147		485	681	"
69,53	75,20		380			R.X.
74,04	79,12	153		419	698	A.T.
78,42	82,84	153			714	"
78,42	82,84		366			R.X.
78,98	83,31			472		Solubilité
86,22	89,26	147			738	A.T.
87,64	90,41			549		Solubilité
93,84	95,29	136			760	A.T.
100,00	100,00				776	"

T A B L E A U 212

RbOH-RbCl : Résultats expérimentaux

% molaire RbCl	% pondéral RbCl	eutectoïde °C	transfor- mation °C	solidus °C	liquidus °C	méthode ex- périmentale
0,00	0,00		235		380	A.T.
4,25	4,99	142	220	369	379	"
10,81	12,52	141	198	357	375	"
30,29	33,90	139	165	364	389	"
35,90	39,76	142	185	371	419	"
48,48	52,62	139	223	385	497	"
55,86	59,90				539	Solubilité
60,19	64,08	139	250	397	576	A.T.
66,89	70,45	142	263	405	612	"
78,96	81,58	144	229	472	662	"
83,43	85,59			539		Solubilité
83,69	85,82	145	183		680	A.T.
87,41	89,12	146	146	617	692	"
100,00	100,00				726	"

T A B L E A U 21 f

CsOH-CsCl : Résultats expérimentaux

% molaire CsCl	% pondéral CsCl	eutectoïde °C	transfor- mation °C	solidus °C	liquidus °C	méthode ex- périmentale
0,00	0,00		215		346	A.T.
8,97	9,97	143	205	320	344	"
17,63	19,39	155	196	310	322	"
29,66	32,15	155		320	345	"
36,68	39,42	157	174	329	369	"
44,48	47,37	163		341	402	"
51,13	54,03				453	Solubilité
58,02	60,83	155	160	377	484	A.T.
67,28	69,79	155	224	404	539	"
74,58	76,72			453		Solubilité
78,48	80,38	155	335	479	588	A.T.
86,68	87,97	155	415	575	619	"
100,00	100,00		539		650	"

APPENDICE 2

Relation entre le sens de l'écart
à l'idéalité et la position du maximum critique

La figure 56 montre que l'écart à l'idéalité d'un constituant d'un système peut changer de signe dans l'intervalle de composition $0 < x < 1$.

Un calcul simple permet de prouver que cette propriété est liée à la position du point critique.

Examinons le problème dans le cas où les coefficients d'activité peuvent se mettre sous la forme d'un développement à deux termes :

$$RT \log \Gamma_{MOH} = a_2 x^2 + a_3 x^3$$

Cette quantité s'annule lorsque $x = 0$ (Loi de RAOULT) ou lorsque $x = -\frac{a_2}{a_3}$ ce qui entraîne la condition :

$$0 < -\frac{a_2}{a_3} < 1$$

De même, $RT \log \Gamma_{MX}$ s'annule pour $x = 1$ (Loi de RAOULT) ou pour $(1-x) = -\frac{b_2}{b_3}$, c'est à dire que :

$$0 < -\frac{b_2}{b_3} < 1$$

Les formules 6-17 permettent d'exprimer a_2 , a_3 , b_2 , b_3 en fonction des coordonnées du point critique :

$$-\frac{a_2}{a_3} = \frac{3\xi(2-3\xi)}{2(1-2\xi)}$$

$$-\frac{b_2}{b_3} = \frac{3(1-\xi)(1-3\xi)}{2(1-2\xi)}$$

En cherchant les valeurs de ξ comprises entre 0 et 1

$$0 < \frac{3\xi(2-3\xi)}{2(1-2\xi)} < 1 \quad 0 < \frac{3(1-\xi)(1-3\xi)}{2(1-2\xi)} < 1$$

On trouve que $RT \log \Gamma_{MOH}$ peut changer de signe lorsque ξ est inférieur à 0,26 ou compris entre 0,85 et 1.

De même, $RT \log \gamma_{MX}$ peut changer de signe dans l'intervalle $0 < x < 1$, si $0,15 < \xi < 0,33$ ou si $\xi > 0,74$.

Dans un calcul des facteurs d'activité, en utilisant un développement à deux coefficients, on n'obtient pas de changement de signe de l'écart à l'idéalité dans le cas du système KOH-KF, mais on l'observe avec les systèmes KOH-KCl, ou RbOH-RbCl.

Il faut remarquer qu'un développement à deux coefficients traduit assez mal la courbe de démixtion. Avec un développement à trois coefficients, la forme de la courbe d'activité dépend des valeurs des coefficients a_2 a_3 a_4 , c'est à dire qu'elle est liée à la position du point critique et d'autres points expérimentaux de la courbe de démixtion. L'écart à l'idéalité change de signe s'il existe des valeurs de x comprises entre 0 et 1, telles que :

$$a_2 + a_3x + a_4x^2 = 0$$

ou
$$b_2 + b_3(1-x) + b_4(1-x)^2 = 0$$

Vu
Les Membres du Jury,

R. G. H.

Vu et approuvé
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. S.

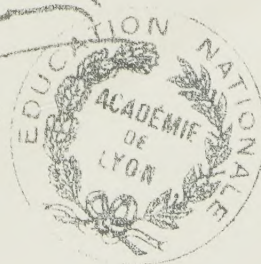
Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 29 Décembre 1970

Le Recteur,

P. Louis

P. LOUIS



IMP. MODERNE - PRIVAS